



THE UNIVERSITY  
OF ILLINOIS  
LIBRARY

541.05  
ZE

V.21, ~~1922~~

REMOTE STORAGE

CHEMISTRY LIBRARY









# KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker

herausgegeben von

PROF. DR. WOLFGANG OSTWALD

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

---

**BAND XXI**  
(1917 zweites Semester)  
mit 29 Figuren im Text

---



DRESDEN u. LEIPZIG  
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF  
1917







REMOTE STORAGE

# INHALTS-VERZEICHNIS

Ein genaues Autoren- und Sachregister vom XXI. Band befindet sich am Schluß des XXII. Bandes

## Heft 1 (Juli 1917)

P. Ehrenberg, Erna Hahn und O. Nolte (Göttingen), Die Schichtenbildung, zumal von Boden- und Tontrübungen, ihre Erklärung und ihre Heranziehung zur landwirtschaftlichen Bodenuntersuchung . . . . .	1
The Svedberg (Upsala), Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten. Vierte Mitteilung (mit 2 Abb.) . . .	19
H. R. Kruyt und J. M. Kolthoff (Utrecht), Farbwechsel und Dispersitätsgrad bei Indikatoren . . . . .	22
E. Dittler (Wien), Ueber die Adsorption von Schwefelsäure durch Eisenhydroxyd und Bildung kolloiden Schwefels aus Sulfiden . . . . .	27
Lüppo-Cramer (Frankfurt a. M.), Kolloidchemie und Photographie. XLV. Die photophysikalische „Zerstäubung“ der Silberhaloide als Folge der Halogenexplosion (mit 2 Abb.)	28
Literaturübersicht . . . . .	32
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik .	38
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie . . . . .	39
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse . . . . .	41
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie . . . . .	43
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	44
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	45
Arbeiten technischen Inhalts . . . . .	45
Notizen . . . . .	48

## Heft 2 (August 1917)

Wo. Pauli und J. Matula (Wien), Die physikalisch-chemische Analyse des Eisenoxydsols (mit 7 Abb.) . . . .	49
L. Berczeller (Budapest), Untersuchungen über die Oberflächenspannung von Kolloiden . . . . .	63
Lüppo-Cramer (Frankfurt a. M.), Kolloidchemie und Photographie. XLVI. Zur Lichtreifung des Jodsilbers und des Quecksilberjodids (mit 4 Abb.). XLVII. Ueber die Verringerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers durch Halogenabsorptionsmittel . . .	77
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	81
Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie	83
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie . . . . .	83
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse . . . . .	86
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie . . . . .	87
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	90
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	91
Arbeiten technischen Inhalts . . . . .	92
Patentbesprechungen . . . . .	95
Neue Patente . . . . .	96
Notizen . . . . .	96

### Heft 3 (September 1917)

M. v. Smoluchowski (Krakau), Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen (mit 1 Abb.) . . . . .	98
R. Lucas (Gera, Reuß), Ueber das kapillaranalytische Verhalten von Filtrierpapieren. I. Mitteilung . . . . .	105
R. Haller (Großenhain), Die Färberei und verwandte Zweige der Textilindustrie im Jahre 1916 . . . . .	108
L. Paul (Straßburg i. E.), Ueber die kolloide Natur des Kolophoniums, I. . . . .	115
E. Stern, Die Industrie der vegetabilischen Leime im Kriege . . . . .	124

#### Referate:

Arbeiten technischen Inhalts . . . . .	126
Patentbesprechungen . . . . .	127
Neue Patente . . . . .	128
Notizen . . . . .	128

### Heft 4 (Oktober 1917)

G. v. Hevesy (Budapest), Ueber die Ladung und Größe von Ionen und Dispersoiden (mit 1 Abb.) . . . . .	129
— Die Leitfähigkeit der Dispersoide . . . . .	136
J. T. Groll (Amsterdam), Periodische Erscheinungen bei Fermenten als Folge ihrer kolloiden Beschaffenheit (mit 9 Abb.) . . . . .	138
L. Paul (Straßburg i. E.), Ueber die kolloide Natur des Kolophoniums, II. . . . .	148
Lüppo-Cramer (Frankfurt a. M.), Kolloidchemie und Photographie. XLVIII. Ueber die Trübung des Chlorsilbers im Lichte (mit 1 Abb.) . . . . .	154

#### Referate:

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie . . . . .	155
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie . . . . .	156
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse . . . . .	156
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie . . . . .	157
Arbeiten über Biochemie und Physiologie . . . . .	157
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie . . . . .	158
Arbeiten technischen Inhalts . . . . .	158
Bücherbesprechungen . . . . .	160
Notizen . . . . .	160

### Heft 5/6 (November/Dezember 1917)

W. Reinders (Delft), Anisotrope kolloide Lösungen . . . . .	161
H. Laebs (Warschau), Ueber den kolloiden Zustand der radioaktiven Stoffe (mit 2 Abb.) . . . . .	165
Paul (Straßburg i. E.), Ueber die kolloide Natur der $\gamma$ -Alkaliharzseifen . . . . .	176
R. Lucas (Gera, Reuß), Ueber das kapillaranalytische Verhalten von Filtrierpapieren (II. Mitteilung) . . . . .	192
J. Reitschötter (Wien), Zur Hemmung der Bildung von Berlinerblau und anderen Reaktionen in $Al(OH)_3$ -Soln . . . . .	197
Die neue „Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie“ in München . . . . .	201

#### Referate:

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie . . . . .	204
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie . . . . .	204
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse . . . . .	205
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie . . . . .	206
Arbeiten über Biochemie und Physiologie . . . . .	206
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie . . . . .	207
Arbeiten technischen Inhalts . . . . .	207
Bücherbesprechungen . . . . .	208
Notizen . . . . .	208



# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 18. —

## Die Schichtenbildung, zumal von Boden- und Tontrübungen, ihre Erklärung und ihre Heranziehung zur landwirtschaftlichen Bodenuntersuchung.

Von Paul Ehrenberg, Erna Hahn und Otto Nolte (Göttingen).

(Eingegangen am 1. Mai 1917.)

### Bisherige Erkenntnis über Schichtenbildung.

Wenn man Ton oder schweren Ackerboden nach ausgiebigem Auswaschen mit verdünnter Säure und Wasser, was zum Teil auch durch entsprechend länger andauerndes Auswaschen mit — natürlich destilliertem — Wasser zu ersetzen ist, in größeren Wassermengen, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Ammoniak, aufschwemmt, so treten zumeist nach längerer Zeit in der über dem Boden stehenden Trübung Schichten auf. Diese sind durch um so geringere Fähigkeit, das Licht durchgehen zu lassen, gekennzeichnet, je mehr sie nach dem Boden zu auftreten, während sie nach oben zu heller und heller werden, bis zu oberst die letzte Schicht an gelblich-rötlich durchsichtige, nur noch schwach opalisierende Flüssigkeit angrenzt. In dieser finden wir den Kolloidton in reiner Beschaffenheit vor, über den ja vor einiger Zeit an dieser Stelle berichtet werden konnte<sup>1)</sup>.

Die Schichten selbst werden nahezu von jedem, auf dem Gebiet der Bodentrübungen arbeitenden Anfänger neu „entdeckt,“ zumeist gebührend erstaunt, und dann, weil man mit ihnen nichts anzufangen weiß, nicht weiter berücksichtigt. Sie zeigen nämlich die unliebsame Eigenschaft, gelegentlich wieder zu verschwinden, sich zu teilen, zu vereinigen, kurz, den Beobachter in mancherlei Weise zu beirren.

Natürlich haben sie aber auch bereits manchen ernststen Forscher zu eingehender Beobachtung veranlaßt, ohne daß freilich bislang ausreichende Klärung der Anschauungen über sie erzielt worden wäre. Das wird einmal durch den Umstand bedingt sein, daß diesbezügliche Untersuchungen und Meinungsäußerungen sich in allen möglichen Zeitschriften verstreut finden, so daß bislang eine auch nur annähernd vollständige Berücksichtigung der Literatur nicht nur ausgeblieben ist, sondern meist kein Forscher auch nur eine oder die andere, gleichgerichtete Arbeit kennt. Dann aber hat man wohl die Erscheinung selbst, die zunächst wenig Aussicht auf eine irgendwie geartete Ausnützung zu bieten scheint, zumeist keiner mehr als gelegentlichen und vorübergehenden Behandlung für wert erachtet.

Daß die nachfolgende Uebersicht über die für derartige Schichten und ihre Beurteilung wichtigen Arbeiten vollständig sein wird, muß natürlich bezweifelt werden. Dankenswert würde uns und vielleicht auch anderen, engeren Fachgenossen der Hinweis auf noch übersehene Literaturstellen erscheinen; er wäre wohl zweckmäßigerweise an das Göttinger Agrikulturchemische Institut<sup>2)</sup> zu richten.

Th. Schloesing der Ältere war, wie bei manchen wichtigen Fragen der Bodenkunde, der erste Forscher, der diese Schichtenbildung

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. 17, 33 (1915).

<sup>2)</sup> Göttingen, Provinz Hannover, Nikolausberger Weg 7, Erdgeschoß.

beobachtete, und sich auch umgehend über ihre Bedeutung und sogar über ein Verfahren, sie zu weiterer Kenntnis der Böden auszunützen, beachtenswerte Gedanken machte<sup>3)</sup>.

Es scheint uns zweckmäßig, die Beobachtungen des französischen Forschers hier im Wortlaut wiederzugeben, da der Leser auf diesem Wege am besten in das Wesen der fraglichen Erscheinung und ihre einzelnen Eigenschaften eingeführt werden dürfte:

„Bringt man Ton in alkalisch reagierendem Wasser zur Aufschwemmung, so zeigt sich ein anderes, ziemlich unerwartetes Hilfsmittel für die Untersuchung. Die Tontrübung trennt sich, mehrere Tage der Ruhe überlassen, scharf in übereinander ruhende Schichten von horizontaler Lage, die von oben nach unten mehr und mehr undurchsichtig werden. Ihre Grenzen sind im oberen Teil unserer Flüssigkeit zunächst stärker aneinander angenähert; dann sinken sie unter Bewahrung ihrer Reihenfolge, entfernen sich dabei aber weiter von einander, der Verschiedenheiten ihrer Fallgeschwindigkeiten halber. Alle verschwinden nach und nach, indem sie den Boden des Gefäßes erreichen; die Flüssigkeit bleibt dann mehr oder weniger getrübt, gibt aber keinen Bodensatz mehr ab. Man muß mehrere Monate verstreichen lassen, um so weit zu kommen, selbst wenn die Flüssigkeitssäule nur 20 cm hoch ist: es handelt sich um eine seltsame Verminderung der Schwerkraftwirkung, die sich darauf beschränkt zeigt, Teilchen ihren Platz höchstens noch um 1 mm in 24 Stunden verändern zu lassen, deren wirkliche Dichte die des Wassers um das Doppelte überschreitet.

Die Bildung dieser Schichten kann sich nur durch das Vorhandensein verschiedener Silikate erklären, die durch die Wirkung der Schwerkraft in eine Reihe geordnet sind, die von Form, Größe und Gewicht der Teilchen abhängt. Ich habe tatsächlich festgestellt, daß man nur eine Schicht absinken sieht, wenn ein Ton nur ein einziges Silikat enthält, wie einige Kaolinsorten. Ich bin der Ansicht, daß jede Schicht sich durch die ganze, unter ihr befindliche Flüssigkeit bis zum Boden des Gefäßes ausdehnt; ich will damit sagen, daß, wenn man die Schichten von oben nach unten zählt, die erste ein erstes Silikat enthält; die zweite dieses und ein zweites; die dritte die beiden ersten und drittes, so daß, wenn man nach und nach jede der Schichten abhebern würde, man das erste Silikat, dann Gemische von zwei, von drei Silikaten, und so

weiter, abtrennen würde. Man könnte also einen Ton sofort mit Hilfe der aufeinander folgenden Proben der Trübung analysieren, und die Untersuchung in einem zweiten Gefäß mit Hilfe der aufeinander folgenden Proben des Bodensatzes zum Abschluß bringen.“

Soweit Th. Schloesing der Aeltere, der übrigens leider in seinen weiteren Untersuchungen meines Wissens nicht zur vollen experimentellen Prüfung der hier ausgesprochenen Ansichten gekommen ist; denn eine Reihe von chemischen Untersuchungen der verschiedenen Absätze aus Kaolintrübungen<sup>4)</sup>, die er ausführte, und auf die später noch einzugehen sein wird, kann zwar als Hilfsmittel zur Beweisführung angesehen werden, gibt dieselbe aber bei weitem nicht in ausreichendem Umfange. Auch in über zehn Jahre späteren Mitteilungen bringt der hier angeführte Forscher keine wesentliche Erweiterung seiner Angaben über Schichtenbildung. Er erwähnt nur in gleicher Weise das Erscheinen von solchen horizontalen Schichten, die sich sehr deutlich voneinander durch ihre Farbe unterscheiden, zunächst dicht an der Oberfläche der Trübung auftreten, dann sich langsam, unter Ausbreitung, senken, um schließlich am Boden des Gefäßes unterzugehen<sup>5)</sup>.

Ueber diese, wie erwähnt, durch den Versuch nicht bewiesenen Ansichten über die Schichtenbildung in Tontrübungen und überhaupt ähnlichen getrühten Flüssigkeiten ist man bis heute nicht hinausgekommen, ja, man hat zeitweise offenbare Rückschritte in der Erklärung gemacht, soweit man auf eine solche nicht durchaus verzichtete.

Zunächst blieb man etwa auf der Höhe der Erkenntnis von Schloesing, obwohl dessen Feststellungen kaum erheblich übertroffen wurden, dabei selbst wohl sogar teilweise garnicht bekannt waren.

W. H. Brewer wandte sich, durch längere Jahre praktischer Erfahrungen vorbereitet, der Veröffentlichung seiner Ansichten auf unserem Gebiete etwa zehn Jahre nach Schloesing's ersten Mitteilungen zu<sup>6)</sup>. Er findet, daß sich die Trübungen einiger Tone allmählich, ohne

<sup>4)</sup> Th. Schloesing d. Ae., *Compt. rend.* **79**, 474 u. f. (1874).

<sup>5)</sup> Th. Schloesing d. Ae., *E. Frémy's Encyclop. chim.* **10**, 69 (1885).

<sup>6)</sup> W. H. Brewer, *Memoirs of the National Academy of Sciences*, Washington **2** (1884); *Amer. Journ. of Science and Arts* [3] **29** (1885). Besprochen in *Forsch. Geb. Agrikulturphysik* **8**, 100 (1885) und *Koll.-Zeitschr.* **1**, 48 (1906), auch bei K. Weule, *Annalen d. Hydrographie* **24**, 405 (1896).

<sup>3)</sup> Th. Schloesing d. Ae., *Compt. rend.* **79**, 377 (1874).



besondere Erscheinungen, aus dem Zustande der Trübung aufklären, und dann völlig klar werden; solche Tone setzen gewöhnlich schnell ab. In der Regel aber, und zwar bei der großen Mehrzahl der Tone und Verwendung von hinreichend reinem Wasser, lagerte sich die Trübung in wenigen Stunden oder Tagen in Schichten ab, welche je nach dem verschiedenen Grade der Trübung der Flüssigkeit mehr oder weniger deutlich sind. Die Zahl der Schichten, bald nur zwei oder drei, bald sechs oder acht, hängt zum Teil von der Zusammensetzung und Feinheit des untersuchten Tons, zum Teil von der Anwesenheit irgend welcher gelösten Stoffe im Wasser, zum Teil von der Temperatur ab. Einige dieser Schichten, so fährt W. H. Brewer fort, können sehr deutlich, andere undeutlich, und nur bei der besten Beleuchtung sichtbar sein; einige sind scharf begrenzt, andere uneben mit undeutlichen Trennungslinien. Einige, die bei der einen Temperatur undeutlich sind, werden scharf und bestimmt begrenzt, wenn die Temperatur langsam um wenige Grade erhöht oder erniedrigt wird; oder bei einer bestimmten Temperatur scharf begrenzte Schichten werden erst nebelig, und verschwinden dann bei einer höheren oder tieferen Temperatur. Zuweilen löst sich nach einer Temperaturänderung eine gleichmäßige Schicht in mehrere deutliche Schichten auf, die so lange deutlich bleiben, als die Temperatur entsprechend ist, und wieder bei anderer Temperatur verschwinden und homogen werden. Die verschiedenen Schichten, welche einen ungleichen Grad von Undurchsichtigkeit haben, setzen sich mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten zu Boden, und wenn die Temperatur nahezu konstant und das Gefäß in Ruhe gehalten wird, wird ihre Zahl immer kleiner wegen des schnellen Absetzens der tieferen und schwereren Schichten. Die überstehende Flüssigkeit bleibt dann opalisierend, und behält diese Erscheinung nach einigem Schwächerwerden auf die Dauer bei. Die leichteren Schichten setzen sich in der Regel sehr langsam zu Boden, oft nur 1 mm für den Tag, manche sogar weniger als die Hälfte davon, und infolge davon kann jede Ursache, z. B. eine Temperaturänderung, welche auch nur sehr schwache Strömungen erzeugt, das schließliche Klären verzögern und selbst gänzlich verhindern.

Brewers Erklärungsversuche für die genannte Erscheinung weichen von denen Th. Schloesing d. Ae. wesentlich ab. Er glaubt den Zusammenhang der Brown'schen Bewegung mit der Sedimentbildung ablehnen zu

müssen, und hält zumal auch die Schichtenbildung für einen Vorgang chemischer Natur. Nach seiner Ansicht nehmen die Tonerde und Eisensilikate Wasser auf, und schwellen, das eine mehr, das andere weniger an. Säuren, Salze, Wärme und andere Faktoren ändern diesen Zustand der Hydratbildung, und damit das Verhalten des Materials gegen Wasser. Manche Hydrate, die bei einer bestimmten Temperatur bestehen, werden bei einer anderen zersetzt. Er glaubt also, daß die Tone, und vielleicht auch andere, ähnlich zusammengesetzte Stoffe im Wasser neue Verbindungen eingehen, die zwar unter ganz bestimmten Bedingungen zustande kommen, dennoch aber im Haushalt der Natur von großer Wichtigkeit sind. Demnach stellen die verschiedenen Schichten des suspendierten Tons verschiedene chemische Zusammensetzungen einer Verbindungsreihe dar. Sehr fein verteilter Ton bildet 6 bis 8 solcher Schichten, die von einander verschiedene Verbindungen darstellen. Jede dieser Schichten enthält alle die Tonteilchen, welche die ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechende Menge Wasser aufgenommen haben. Dieses Wasser ist nur schwach gebunden; die geringste Veränderung in Zusammensetzung und Temperatur der Flüssigkeit macht es schon frei, und nur bei ganz bestimmten Temperaturen sind die Verbindungen stabil.

Brewer hob gegenüber Schloesing besonders die Bedeutung der Temperatur für die Bildung der Schichten und für ihr Bestehen hervor, gab indessen auf die Bedeutung von Form, Größe und Gewicht der Einzelteilchen in nur völlig unzureichender Weise acht. Wir werden sehen, daß ein anderer Amerikaner, C. Barus, hierin Schloesing's Anschauungen näher kam.

C. Barus<sup>7)</sup>, der mit dem jetzt für derartige Beobachtungen über das Absinken feiner Teilchen sehr geläufigen Stokes'schen Gesetz vertraut war, zog zum Vergleich mit der Schichtenbildung in einer sich klärenden Tontrübe mit gewissem Recht Erscheinungen heran, wie sie bei der Nebelbildung beobachtet werden können; wobei der schwere, wie er sagt, aus reiner Luft in die Täler sinkt, der leichte aus diesen als

<sup>7)</sup> C. Barus, Bull. U. S. Geol. Survey **36**, 508 (1886); zit. Neues Jahrb. f. Mineral. **1**, 416 (1889); Forsch. Geb. Agrikulturphysik **12**, 396 (1889); auch K. Weule, Ann. d. Hydrographie **24**, 406 (1896). Weniger C. Barus, Koll.-Zeitschr. **9**, 14 (1911). Weiter sei auf C. Barus, Amer. Journ. of Science and Arts [3] **37**, 122 (1889) verwiesen. Nichts enthält für diese Frage C. Barus und E. A. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 278 (1891).

Wolke aufsteigt. — Nur, daß es sich hier in Wirklichkeit um Folgen der Temperatur handelt. — C. Barus rechnet daher bei der Bewegung der Teilchen im Wasser auch einmal mit dem Fall der Gesamtmasse der Teilchen vermöge der Schwerkraft, dann aber zweitens mit ihrer Anordnung während des Sinkens nach dem spezifischen Gewicht. Um für diese sekundäre Anordnung Zeit zu lassen, muß die Fallgeschwindigkeit gering sein.

Die Beobachtung, daß unter jeder Schichtfläche die Trübung bis zur nächsten Fläche abnimmt, hat außer Barus kein Beobachter gemacht. Es liegt wohl hier ein Irrtum vor. Die Schichtflächen bilden sich um so rascher aus, als die Trübung einen gewissen Grad nicht überschreitet, sowie, wenn die Sedimentierung wiederholt stattfindet. Eine gewisse Menge von Substanz muß in der Flüssigkeit vorhanden sein, um dieser ein trübes Aussehen zu geben, wenn die Schichtung eintreten soll; je trüber die Flüssigkeit, desto deutlicher treten die Schichten hervor. Gleichbleibende Temperatur ist ein wesentliches Erfordernis zur Bildung scharf abgegrenzter Schichtflächen. Bezüglich der relativen Geschwindigkeit des Absetzens der einzelnen Schichten fand Barus, daß unter sonst gleichen Umständen die unteren Schichten schneller absinken, daß ebenso die Schnelligkeit des Niedersinkens mit steigender Konzentration von Säure-, Salz- und ähnlichen Zusätzen zunimmt, daß dagegen sie um so geringer ist, je trüber die benutzte Flüssigkeit war. Es muß jedenfalls eine Schicht nach C. Barus alle diejenigen Teile enthalten, welche gleiche Dimension aufweisen. Eine gewisse Anlehnung an Brewer verleugnet Barus übrigens nicht, insofern er auch die Bildung von Hydraten bei gewöhnlicher Temperatur annimmt, die das Absinken verlangsamen, bei Siedehitze aber unmöglich sind.

Soweit C. Barus, dessen Ausführungen sich somit in erheblichem Umfange mit den Anschauungen von Th. Schloesing dem Älteren decken.

Endlich hat der Franzose J. Thoulet sich noch mit der Schichtenbildung beschäftigt, und wieder seinerseits zum Teil abweichende Beobachtungen gemacht, andersgeartete Schlußfolgerungen gezogen<sup>8)</sup>. Thoulet arbeitete mit feinem, weißen und möglichst reinem Kaolin, dessen einzelne Körner unter dem Mikroskop nicht mehr zu erkennen waren, und durch Filter gingen.

Derselbe wurde durch Säure gereinigt, oft gewaschen, und von Glimmer und Quarz nach Th. Schloesings Vorgänge durch Abgießen befreit. Brewer hatte dagegen sehr verschiedene Tone verwendet, und Barus Lehm, Tripel (erdige Kieselsäure organischer Herkunft) und Bolus (eine Kaolinart).

Thoulet fand, im Gegensatz zu Brewer, daß die Fallgeschwindigkeit seiner Schichten von oben nach unten in geometrischer Progression abnahm. Bei höheren Temperaturgraden zeigte sich ein schnelleres Niedergehen. Thoulet nimmt an, daß sich das Absinken mit abnehmender Temperatur in einfachem Verhältnisse verlangsamt, und daß daher zu berechnen ist, daß bei 23° überhaupt die Teilchen fortgesetzt in Aufschwemmung verharren, was er durch den Versuch bestätigt gefunden haben will. Den schnelleren Fall bei höheren Wärmegraden erklärt er so: Der Ausdehnungskoeffizient eines festen Körpers ist kleiner als der des flüssigen, daher vergrößert sich die Differenz des spezifischen Gewichtes mit zunehmender Temperatur, und die festen Teilchen sinken schneller zu Boden. Bei 23° haben beiderlei Körper gleiche Dichten, und es findet kein Absetzen mehr statt. Weiterhin erklärt er die Schichtenbildung durch das Auftreten von „Gegenströmungen“, die durch den Fall der Körnchen im Wasser hervorgerufen werden, und deren Absinken entgegenwirken. Der Fall des Körnchens, sagt er, der in erster Linie eine Funktion der Dichtedifferenz zwischen ihm und dem Wasser ist, ruft eine Gegenströmung hervor. Diese Gegenströmung, die um so stärker wird, je mehr Körner von oben fallen, vermindert allmählich deren Fallgeschwindigkeit, bis endlich ein Augenblick eintritt, in dem beide entgegengesetzten Geschwindigkeiten einander aufheben, und eine mehr oder weniger scharf ausgeprägte Demarkationsfläche bilden. Diese, von Schloesing als „couches superposées“, von Thoulet als „nappes“, von Brewer als „surfaces“ bezeichneten Grenzflächen, also unsere Schichten, erscheinen nach Thoulet nacheinander, und sind von oben nach unten zunehmend reicher an Sediment. Bei sehr schwachem Gehalt an Sinkstoffen findet wegen Mangels kräftiger Gegenströmungen keine Schichtenbildung statt, ebenfalls nicht bei zu großer Fallgeschwindigkeit der Körnchen, da in diesem Fall in dem kurzen Augenblick des Aufeinandertreffens der beiden Strömungen schon so zahlreiche andere

<sup>8)</sup> J. Thoulet, Annales des Mines [8] 19, 35 (1891). Auch Compt. rend., z. B. schon 98, 1513 (1884). Auch angeführt bei K. Weule, Annalen der Hydrographie 24, 406 u. f. (1896).

<sup>9)</sup> E. W. Hilgard, Rep. methods of physic. and chemic. soil analys., zit. nach C. Luedecke, Abh. d. Hess. Geol. Landesanstalt 3, 168 (1899).



Teilchen aus den oberen Lagen störend dazwischen treten, daß das Bild nicht zustande kommt.

Auch E. W. Hilgard hat die Schichtenbildung in Ton- und Bodentrübungen beobachtet, sich indessen mit ihr meines Wissens nicht näher beschäftigt<sup>9)</sup>.

Eingehende Studien hat dann wieder der russische Forscher W. R. Williams<sup>10)</sup> der Schichtenbildung gewidmet, allerdings dabei trotz seiner großen Sorgfalt das Bild wohl mehr getrübt, als geklärt. Er hat offenbar, wie auch zum Teil seine Vorgänger auf diesem Forschungsgebiet, seine Beobachtungen und Untersuchungen ohne irgend eine Kenntnis früherer Arbeiten ausgeführt.

Williams stellt das Ausbleiben der Schichtenbildung in Räumen fest, deren Temperatur bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Er fährt dann fort: Wenn wir das Gefäß mit Tontrübung in einen schwach erleuchteten Winkel des Laboratoriums stellen, erscheint die früher gleichmäßig trübe Flüssigkeit im unteren Teil des Zylinders bedeutend dunkler, während die der Oberfläche am nächsten liegende Schicht am hellsten ist. Manchmal teilt sich die Flüssigkeit in der Farbe nach scharf abgegrenzte Schichten, welche indessen sehr unbeständig sind; ihre Breite ändert sich beständig, und dabei ganz unregelmäßig, bald beginnt die Grenze einer unteren Schicht zu sinken, dann wieder senkt sich eine der oberen Schichten bedeutend schneller, als die übrigen. Bald sind die Grenzflächen horizontal, bald erscheinen sie geneigt. Offenbar ist diese Schichtenbildung nicht durch die wechselnde Fallgeschwindigkeit verschieden großer Teilchen im Wasser bedingt, und auch Messungen aus verschiedenen Schichten berechnen keineswegs zu dieser Annahme. Wahrscheinlich hängt die Schichtenbildung davon ab, daß sich das Wasser von verschiedener Temperatur in solche Schichten absondert. — Williams stellte dann noch fest, daß bei einseitiger Erwärmung der Gefäße mit Trübungen infolge der entstehenden Wasserströmungen jede Spur von Schichtenbildung verschwindet. Bei völligem Abschluß von Licht und möglichst gleichmäßiger Temperatur scheint er Schichten mit Ausnahme einer oberen gegenüber der geklärten, überstehenden Flüssigkeit nicht beobachtet zu haben; jedenfalls macht er keine weiteren Angaben in dieser Richtung. Vielleicht ist es aber noch wichtig, darauf hinzuweisen, daß es ihm nach seiner Angabe nicht möglich war, seinen Versuchsraum genügend streng vor Temperaturschwankungen zu sichern.

<sup>10)</sup> W. R. Williams, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik 18, 257 (1895).

Durch diese Ausführungen dürfte den wichtigeren Arbeiten über die Schichtenbildung Rechnung getragen sein, wenn wir bei den in Flüssigkeiten sich bildenden Schichten von feinst verteilten, niedersinkenden Mineralstoffen bleiben. Festgestellt wurden derartige Schichten auch noch bei Fällungsversuchen mit Obsidianstaub und Kaolinpulver in dem Fall sehr geringer Konzentrationen der Fällungsmittel von J. Joly<sup>11)</sup>; weiter von F. Foerster<sup>12)</sup>, nach dessen Angaben die obersten Flüssigkeitsschichten einer Aufschwemmung von z. B. Löthainer Steingutton sich nach etwa zwei Monaten im durchfallenden Lichte klar, dabei aber braun gefärbt zeigen, und nach unten zu ganz stetig in immer stärker getrühte Schichten übergehen. Betrachtet man aber die oberste Schicht in auffallendem Lichte, so zeigt auch sie sich ganz deutlich getrübt. — P. Ehrenberg und K. Schultze<sup>13)</sup> beobachteten Schichtenbildung an durch Papierfilter laufenden Kienruß-Seife-Aufschwemmungen, und verglichen sie mit den Schichten von Tonaufschwemmungen, die dem einen von ihnen bereits seit Jahren zunächst aus eigenen Beobachtungen, dann aus der soeben erwähnten Literatur bekannt waren. Sie äußerten sich folgendermaßen: Wie man bei der Schichtenbildung von Tonaufschwemmungen die Erscheinung auf die verschiedene Schwere und Größe der sich absetzenden Teilchen zurückführt, so wird dies für die Rußaufschwemmungen wohl auch zutreffen. Auch F. Powis<sup>14)</sup> sah bei Untersuchung seiner Emulsionen von Oel in Wasser beim Aufsteigen der Oeltröpfchen ihn überraschende Schichtenbildung. „Jede Schicht ist augenscheinlich durchaus homogen und bei Verwendung der reinen Emulsion ist die Trübung der unteren ungefähr ein Viertel von derjenigen der oberen.“ — Da es sich nicht um eine Suspension, sondern um eine Emulsion handelt, so kehrt sich bei Powis die Reihenfolge trüberer und hellerer Schichten gegenüber den bisherigen Beobachtungen um. — „Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß kein merklicher Unterschied, sowohl in der mittleren Größe, als auch in dem Grenzflächenpotential der Teilchen der beiden Schichten vor-

<sup>11)</sup> J. Joly, Congrès Géolog. Internat., Compt. rend. 8. Sess. Paris, 2, 716 (1901).

<sup>12)</sup> F. Foerster, Die chemische Industrie 28, 733 (1905).

<sup>13)</sup> P. Ehrenberg und K. Schultze, Koll.-Zeitschr. 15, 183 (1914).

<sup>14)</sup> F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 188, 189 (1915). Er benutzte Emulsionen von sehr geringen Mengen von Zylinderöl in Wasser, macht aber leider keine näheren Angaben über die Herstellung.



handen war. Wegen der vereinigten Wirkung der Schwere und der geringen Brown'schen Bewegung war zu erwarten, daß die Konzentration der Oelteilchen nach der Oberfläche zu allmählich zunehmen würde, und es ist schwer, eine Erklärung für die obige Beobachtung zu geben.“ Auch F. Powis fand, daß die Trennungslinie beider Schichten praktisch horizontal ist, aber „geringe Störungen eine Vermischung der benachbarten Teile derselben veranlassen, worauf einige Zeit verstreichen muß, bevor die Trennung wieder horizontal wird.“

Wo. Ostwald<sup>15)</sup> endlich hat der immerhin für den Beobachter, der sie einmal wahrgenommen hat, recht fesselnden Erscheinung in seinem Grundriß der Kolloidchemie gedacht, während man sonst in Lehrbüchern und dergleichen vergeblich nach einem Hinweis darauf sucht. Er glaubte sie damals „nur durch eine von der Schwerkraft weitgehend unabhängige spezifische Orientierung oder Anziehung der Teilchen erklären zu können.“

Damit wäre die wesentlich über Schichtenbildung in Flüssigkeiten in Betracht kommende Literatur besprochen. Es bleiben uns aber noch einige, nicht unwichtige Arbeiten, die auf anderen Gebieten Fragen zu behandeln suchen, die mit unserem Vorwurf in engerer Beziehung stehen.

Vor allem wichtig ist eine, wie so vieles halb oder ganz vergessene Untersuchung von J. Aitken<sup>16)</sup>. Dieser beobachtete ganz ähnliche Schichtenbildung, wie wir sie nun in Tonrührungen kennen lernten, auch bei in der Luft schwebendem Staub, wenn verschiedene Staubarten, etwa durch Ammoniak mit schwefliger Säure, Ammoniak mit Salzsäure, Rauch von verbranntem Papier erzeugt, ferner etwa Staub von Kalk, von gebrannter Magnesia, und gemahlener Tierkohle miteinander gemischt und beobachtet wurden.

Weiter ist eine Arbeit von Wo. Ostwald<sup>17)</sup> zu nennen, die wenigstens kurz auf die Frage der Sedimentation und Aufräumung eingeht, aber auch in ihren auf die Planktonanordnung bezüglichen Ausführungen für uns hier beachtenswert ist. Sie zeigt, wie aus regellos oder gleichmäßig wechselnd im Raum verteilten Teilchen, die verschiedene, aber für je einzelne Teilchen konstant bleibende Geschwindigkeiten aufweisen, im Laufe der Zeit sich Gruppen von

ihrer Schnelligkeit nach zusammengehörenden Teilchen aussondern. Leider hat Wo. Ostwald seine Ausführungen nicht auf das Problem der Schichtenbildung übertragen; wie wir später sehen werden, müssen sie sich auch für dieses als fruchtbar erweisen.

Als letzte für uns endlich zu beachtende Arbeit sei auf J. U. Lloyd's pharmazeutische Studien hingewiesen<sup>18)</sup>. Schon in der Einleitung dazu teilt Wo. Ostwald mit, wie ihm J. U. Lloyd durch seitliche Erwärmung eines halb mit Wasser, und etwas Zuckersyrup gefüllten Reagenzglases nach einiger Zeit das Entstehen von überraschend scharfen Schichtungen von Zuckerlösungen wechselnd starker Brechung vorzuführen vermochte. Sogar in reinem, destillierten Wasser vermochte der gleiche Versuchsansteller drei bis vier deutliche Schichten dadurch zu erzeugen, daß er das die Flüssigkeit enthaltende Rohr ständig oben erhitze, und unten abkühlte<sup>19)</sup>. J. U. Lloyd bringt dann in seiner Ausführung selbst fesselnde Angaben über die Bildung von Schichten in Gefäßen, in denen Zuckersyrup und reines Wasser zusammengegossen und dann einseitig erwärmt wurden. „Diese Schichten“, sagt der Forscher, „bleiben oft tagelang bestehen, je nachdem Durchmesser und der Länge des Zylinders, der Dichte und Viskosität der Flüssigkeit und der Wärme, der sie ausgesetzt ist . . . Die Trennungsflächen verschieben sich allmählich, einige verschwinden, andere treten hinzu . . . Streut man über die Oberfläche der Flüssigkeit einige Partikelchen von fein zerteiltem Pulver, das in ihr unlöslich ist, so wird sich dieses in steter Bewegung nach abwärts bewegen, bis es auf die oberste Trennungsfläche stößt, wo die Bewegung eine mehr oder weniger starke Hemmung erfährt, hierauf wird es mit verminderter Geschwindigkeit den zweiten Flüssigkeitsabschnitt durchsetzen, um bei der nächsten Trennungsfläche neuerlichen Widerstand zu finden. Das wiederholt sich bei jeder Trennungsfläche und jedem Abschnitt, bis das Sinken des Pulvers zum Stillstand kommt. Nun zeigt sich, daß jede Trennungsfläche und jeder Flüssigkeitsabschnitt einen gewissen Teil des Pulvers zurückhält. Diese Verteilung ist der Schwere der verschiedenen Partikelchen, aus denen sich das Pulver zusammensetzt, entsprechend; die von geringerer Dichte werden zuerst aufgehalten, während die schwereren so lange fallen, bis sie einen Flüssigkeitsabschnitt oder eine Trennungsfläche erreichen, die ihrem spezi-

<sup>15)</sup> Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl. (Dresden 1909), 260.

<sup>16)</sup> J. Aitken, Nature 29, 322 (1884).

<sup>17)</sup> Wo. Ostwald, Ueber mechanische Planktonbildung, Sonderdruck aus Zoologica 67, 231, 240 (1912).

<sup>18)</sup> J. U. Lloyd, Kolloidchem. Beih. 8, 209 u. f. (1916).

<sup>19)</sup> a. a. O. 172.

fischen Gewichte entspricht und diejenigen Teilchen, welche eine größere Dichte haben, als die unterste Flüssigkeitsschicht, erreichen schließlich den Boden des Gefäßes.“ — J. U. Lloyd konnte in ähnlicher Weise aus destilliertem Wasser und Kochsalzlösung, wenn er das sie enthaltende Gefäß einseitig erwärmte, fünf Schichten entstehen lassen, die 0,24, 0,73, 2,37, 3,97 und 4,44 Teile Kochsalz enthielten. Der Beweis für die durch Unterschiede im spezifischen Gewicht der Flüssigkeit bedingte Bildung seiner Schichten ist somit gebracht.

Ich kann jetzt die Aufführungen der bisher für die Frage der Schichtenbildung aus der mir bekannten Literatur erwähnenswerten Ansichten wohl beenden. Daß noch eine ausreichende Klarheit nicht erreicht ist, bedarf kaum besonderer Darlegung. Wenn wir die verschiedenen Auffassungen kurz zusammenfassen wollen, so finden wir als Ursache angesehen:

Entscheidenden Einfluß der Temperatur: von W. R. Williams und J. U. Lloyd.

Wirkungen von Gegenströmungen: J. Thoulet.

Wirkung von verschiedener Größe und Schwere der Teilchen: C. Barus, P. Ehrenberg und K. Schultze, in gewisser Weise auch wohl Wo. Ostwald.

Wirkung von verschiedener Größe und Schwere der Teilchen unter Hervorhebung dafür auch maßgeblicher Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung: Th. Schloesing der Ältere.

Wirkung der Bildung bestimmter Hydrate: W. Brewer.

Ablehnung der Wirkung von Unterschieden der Größe, bzw. auch der elektr. Ladung ohne Erklärung anderer Art: Wo. Ostwald sowie F. Powis.

Im übrigen wurden Erklärungsversuche nicht gemacht. Doch könnte man die Versuche und Beobachtungen von J. Aitken ihrer ganzen Art und Weise nach mit gewissem Rechte zu Th. Schloesing d. Ae. stellen.

Einzelne der Feststellungen erscheinen nun bereits geeignet, die eine oder andere der aufgeführten Ansichten auszuschließen. Wenn z. B. P. Ehrenberg und K. Schultze bei Ruß-Seifenaufschwemmungen Schichtenbildung wahrnehmen konnten, so paßt dies eben so wenig zu der Ansicht von Brewer, daß Bildung verschiedener Hydrate die Schichten erklären könne, wie die Beobachtung von Schichtenbildung bei den Oelemulsionen von F. Powis.

Daß weiter Temperatureinflüsse von Bedeutung für die Ausbildung der Schichten sind, oder dieselbe wenigstens erheblich stören können, gibt nahezu jeder Beobachter an. Nur darüber, ob ihnen die entscheidende Wirkung beizumessen sei, gehen die Ansichten weit auseinander.

#### Neue Versuche zur Entscheidung über die Ursachen der Schichtenbildung.

Wir gingen bei unseren neuen Versuchen von der bereits von dem einen von uns geäußerten Anschauung aus, daß das Maßgebende für die Schichtenbildung die verschiedene Größe und Schwere der absinkenden Teilchen sei. Es wird nicht immer notwendig sein, hierfür auch Unterschiede in der chemischen Beschaffenheit anzunehmen, denn wir wissen zur Genüge, daß das spezifische Gewicht bei gleichartiger, chemischer Beschaffenheit auf das erheblichste Abweichungen aufweisen kann; für Boden- und Tontrübungen wird aber deswegen doch die Ansicht von Th. Schloesing d. Ae., wie noch zu behandeln sein wird, zunächst noch eine vielleicht nicht geringe Berechtigung behalten.

Neben Versuchen, die Schichten von Boden-trübungen selbst zu untersuchen, über die später berichtet werden soll, weil sie sehr umständliche Vorbereitungen beanspruchen und in der Kriegszeit nicht ausreichend gefördert werden konnten, galt es für uns in erster Linie, gut der Untersuchung zugängliche Schichtenbildungen künstlich herzustellen und zu prüfen.

Im Anschluß an die Untersuchungen von I. Perrin<sup>20)</sup> beabsichtigten wir, durch Abschleudern von Trübungen uns Teilchengruppen einigermaßen gleichartiger Zusammensetzung in bezug auf Durchmesser und Form zu verschaffen. Da wir von einer, freilich chemisch nicht besonders gut definierten Substanz, nämlich Ultramarin, ausgingen, so war wenigstens mit großen Unterschieden im spezifischen Gewicht kaum zu rechnen. Die erforderlichen Ultramarinmengen, und zwar eine ganze Reihe verschiedener Farben und Tönungen, stellten uns die Vereinigten Ultramarinfabriken A.-G., vormals Leverkus, Zeltner und Consorten, Köln, in sehr freundlicher und dankenswerter Weise zur Verfügung, wofür auch hier noch unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

<sup>20)</sup> J. Perrin, Annales de chimie et de physique [8] 185 (1909), nachgedruckt in Kolloidchem. Beih. 1, bes. 244 u. f. (1910). Ähnlich arbeitete K. Seelis, Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 699 (1914) mit Zinnoberaufschwemmungen, die er auf gleichen Durchmesser brachte.



A. Westgren<sup>21)</sup> teilt bekanntlich mit, daß Teilchen von Selen-, beziehungsweise Goldsolen, sich durch Diffusion vom Boden des Objektträgers in der Flüssigkeit verbreiten und nach einigen Stunden bis zu einer Höhe von 0,1 bis 1 mm, je nach der Teilchengröße, emporgestiegen waren. Ebenso mußten bei unseren Versuchen mit Ultramarin, einer doch einigermaßen gleichartigen Substanz, umgekehrt die Teilchen ihrer Größe entsprechend absinken, falls die Schwere sie zu Boden zwang. Dabei war unser leitender Gedanke, daß Schichtenbildung dann zu erwarten sein müsse, wenn nicht in der Trübung eine stetige, allmählich ineinanderübergehende Stufenfolge von gröberen, feineren und ganz feinen Teilchen vorhanden sei, sondern nur dann, wenn die einzelnen Größenordnungen der Teilchen von einander durch sprungweise sich geltend machende Unterschiede abgegrenzt wären. Wurden nun durch Herausnahme der stetig von einer zur anderen Größe überleitenden Zwischenglieder nur gewisse, deutlich von einander unterschiedene Größengruppen in Wasser aufgeschwemmt, so mußte Schichtenbildung unserer Ansicht nach eintreten, falls die herangezogenen Größen gering genug waren, um nicht durch gar zu schnellen Fall die Beobachtung der sich bildenden Schichten zu erschweren oder unmöglich zu machen. Andererseits mußten wir, da Zählungen und Messungen der in verschiedenen Schichten befindlichen Teilchen beabsichtigt waren und wir dabei nicht gern zur Verwendung des ja keine wirklichen Bilder liefernden Ultramikroskops überzugehen wünschten, mit verhältnismäßig groben Teilchen arbeiten. Durch Aufladen derselben mit Hilfe von Ammoniakzusätzen hofften wir doch, das Absinken ausreichend verlangsamen zu können, um Schichtenbildung zu erreichen. Wir haben dann auch bei zehn derartig zusammengestellten Ultramarintrübungen meist sehr deutliche Schichten entstehen lassen können. Zwei Mischungen, die besonders deutliche Bilder gaben und von diesen wieder vorzugsweise die eine, wurden zu den jetzt weiter unten näher darzulegenden Versuchen benutzt. Es werden nun erst das Versuchsverfahren und daran sich anschließend die Ergebnisse im einzelnen zu schildern sein:

a) Gewinnung des Versuchsmaterials.

Es stand uns eine für analytische Zwecke mit bestem Erfolg benutzte, sehr starke Zentri-

fuge<sup>22)</sup> zur Verfügung, die wir zur Gewinnung der Teilchengruppen mit annähernd gleichem Durchmesser benutzten. Zunächst wurden von den verschiedenen uns übersandten Ultramarinfarben einige, die sich durch längeres Verharren in Aufschwemmung einigermaßen zu eignen schienen, mit Hilfe von Vorversuchen ausgesondert. Wir benutzten dann

Ultramarin-Pfaublau 8 für feine Anstrichfarben,  
Ultramarin-Violettblau 9 für Wäsche u. Bleicherei,  
Ultramarin-Rot 11 für Kattundruck,  
Ultramarin-Grün 12 für feine Anstrichfarben.

Von jeder dieser Farben, zu denen versuchsweise noch ein von anderer Seite her bezogenes Kadmium-Gelb trat, das aber unseren Erwartungen nicht recht entsprach, wurden nun die Teilchen ausgewählt, die in unserer, wie erwähnt, sehr starken und bis zu 2000 Umdrehungen in der Minute bei 40 cm Radius leistenden Zentrifuge weniger als 2 Minuten Schleuderzeit brauchten, um sich abzusetzen, dann die mit

2½ Minuten,

3½ Minuten,

4½ Minuten

und mehr als 5 Minuten Schleuderzeit.

Es wurde jedesmal ein Becher mit der Ultramarintrübung so lange unter immer wiederholtem Abgießen, Wiederaufrühren und erneutem Schleudern und Abgießen behandelt, bis er nur noch Teilchen enthielt, die sich bei einer Schleuderzeit unter zwei Minuten absetzten.

Die abgegossene und gesammelte Trübung wurde nun in gleicher Weise bei zweieinhalb Minuten, dann bei dreieinhalb Minuten und bei viereinhalb Minuten bearbeitet, so daß eine ganze Reihe von Teilchengruppen gleicher Absatzzeit für jede der Farben gewonnen wurde. Allerdings konnte die für wirklich gute und völlig einwandfreie Ergebnisse nötige Sorgfalt leider bei dieser Sonderung der einzelnen Teilchengruppen noch nicht ausreichend eingehalten werden, wie sich wenigstens bald durch noch ungleichmäßiges Absetzen derselben schon in den Aufbewahrungsgefäßen zeigte. Durch Einberufungen und Wechsel der Mitarbeiter nämlich gestalteten sich die Verhältnisse für Vorbereitungen, die so peinlich exakte Arbeit erfordern, nicht ausreichend günstig<sup>23)</sup>. Immerhin wurde aber bereits auch so manches

<sup>22)</sup> O. Nolte, Landw. Versuchsstationen 87, 449 (1915). Wir arbeiteten für die oben besprochenen Versuche nur mit 1400 Umdrehungen in der Minute.

<sup>23)</sup> Auf eine zweite Schwäche dieser unserer ersten Untersuchungen wird nachher noch hinzuweisen sein.

<sup>21)</sup> A. Westgren, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 69 (1915).



Wichtige erreicht, und nunmehr neue, mit besonderer Sorgfalt begonnene Untersuchungen werden uns ermöglichen, in einigen Monaten abschließende Mitteilungen an die hier gebrachten, nur vorläufigen Ergebnisse anzureihen. Die ganze Frage der Schichtenbildung und ihrer Nutzbarmachung wird uns freilich voraussichtlich noch Jahr und Tag beschäftigen. —

Doch zurück zu den von uns gewonnenen, noch unvollkommenen Ultramarin-Teilchengruppen.

Diesen mußten, da spezifisches Gewicht und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Form für jede einzelne Farbe bei allen, auch den kleineren Teilchen annähernd als gleich zu erwarten waren, entsprechenden Gruppen von Teilchen mit annähernd gleichen Radien gleichbedeutend sein. Dagegen war es wenigstens möglich, wenn auch voraussichtlich nicht mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß zum Beispiel die Teilchen von Ultramarinrot 11, die bei  $3\frac{1}{2}$  Minuten sich absetzten, bei Aufladen mit Ammoniak und langsamem Absinken sich von dem bei gleicher Absatzzeit vom Ultramarin-Grün 12 erhaltenen Teilchen noch unterscheiden würden. Es kann sich dabei natürlich keinesfalls um grobe Unterschiede handeln; indessen werden solche auch möglicherweise gar nicht erforderlich sein. Es mögen bei dem langsamen Absinken der Teilchen bereits recht geringe Unterschiede sich bemerkbar machen, unter Umständen bereits solche, die nur in abweichender Adsorption von Ammoniak und dementsprechend verschiedener elektrischer Aufladung ihre Ursache haben. Wie weit dies der Fall ist, wird die nachfolgende Untersuchung zeigen.

Ein Hindernis allerdings, was bei entsprechenden Versuchen mit Bodentrübungen sich noch bemerkbar machen muß, glauben wir durch Verwendung der verhältnismäßig groben Ultramarintrübungen ziemlich vermieden zu haben: die gegenseitige Adsorption und daraus folgende Beeinflussung der Ladung, Größe und dergleichen von bereits die Grenze der kolloiden Zerteilung überschreitenden Trübungsanteilen. Wie weit wir von solcher

entfernt blieben, mag daraus erhellen, daß Kolloidton in wässriger Lösung in derselben Zentrifuge bei höchster Leistung derselben auch nach einer halben Stunde Schleuderzeit nicht die geringste Neigung verriet, sich niederzuschlagen.

#### b) Künstliche Herstellung von Schichten.

Zunächst seien die Erfolge bezüglich der Schichtenbildung dargelegt, die wir beim Mischen verschiedener der in soeben besprochener Weise erhaltenen Ultramarintrübungen erzielten, wobei durch Zusatz von etwas konzentriertem Ammoniak die Teilchen aufgeladen wurden. Sämtliche Versuche, auch solche, bei denen die Schichtenbildung nicht in voll erwünschter Weise sich zeigte, werden nachstehend angeführt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch bei ihnen mit der Zeit durch kleine Änderungen in der Versuchsanstellung und Geduld noch tadellose Schichtenbildungen zu erhalten gewesen wären. Doch hatten wir natürlich kein Interesse daran, eine ganz einwandfreie Schichtenbildung auch in offenbar weniger günstig liegenden Fällen zu erzwingen. Das wird mit später zu erwartender Verbesserung der Methodik zu erreichen sein.

Auf einen Umstand sei besonders aufmerksam gemacht: Wie das bereit Th. Schloesing d. Ae. annahm, müssen auch wir die Ansicht vertreten, daß jede Schicht sich bis zum Boden des Gefäßes ausdehnt. Demnach kann natürlich bei den Farben der Schichten nur für die oberste die ihr eigentümliche Farbe erwartet werden, sonst müssen sich Mischfarben ergeben, wobei es von verschiedenen Umständen, Konzentration, Färbekraft — der Fachmann würde wohl Deckkraft sagen — und dergleichen abhängt, welcher Farbenton schließlich erhalten wird. Wenn unsere Versuche noch weiter ausgebaut sein werden, wird es unser Bestreben sein, für Demonstrationsversuche besonders gute Farbenunterschiede zeigende Mischungen anzugeben.

<sup>24)</sup> Hier, wie bei allen folgenden ähnlichen Angaben handelt es sich um die Schleuderzeit, bei der die Trübung gewonnen wurde.

benutzte Menge enthält:

1. Ultramarin-Violettblau 9	$2\frac{1}{2}$ Minuten <sup>24)</sup>	0,017 g	Ultramarin-Trockenmasse bei 100°
Ultramarin-Rot 11	$4\frac{1}{2}$ Minuten	0,079 g	„ „ „ „

Bildung von zwei Schichten. Farbe der unteren Schicht blau, der oberen rötlich.

benutzte Menge enthielt:

2. { Ultramarin-Pfaublau 8	weniger als 2 Minuten	0,577 g	Ultramarin-Trockenmasse bei 100°
{ Ultramarin-Grün 12	" " 2 Minuten	2,163 g	" " " "
{ Kadmium-Gelb	" " 2 1/2 Minuten	2,263 g	Kadmium-Gelb- " " " "
Ultramarin-Rot 11	3 1/2 Minuten	0,242 g	Ultramarin- " " " "
Ultramarin-Violettblau 9	4 1/2 Minuten	0,027 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	5 Minuten und mehr	0,045 g	" " " "

Hier müssen wenigstens in gewissem Umfange Ultramarin-Grün 12 und Ultramarin-Pfaublau 8 zusammenfallen und nur eine Schicht ergeben. Es scheint weiter überhaupt, als wenn Kadmiumgelb Störungen bedingt, wie auch bezüglich der Farbe hierfür Andeutungen sich ergeben<sup>25)</sup>. Es sind wohl Ultramarin-Grün 12 und Kadmiumgelb zusammen beschleunigt aus-

gefallen und haben Ultramarin-Pfaublau 8 dabei mitgerissen, oder ähnlich, so daß diese drei Farben nur eine Schicht ergaben. Beobachtet wurden auch nur vier Schichten. Farbe der unteren Schicht blaugrün, der zweiten Schicht blau mit Stich ins Rote, der dritten Schicht rotblau, der obersten rötlich, alle mit einem starken Ton schmutzig gelbgrüner Färbung und daher schlecht zu erkennen.

benutzte Menge enthielt:

3. { Ultramarin-Pfaublau 8	weniger als 2 Minuten	0,577 g	Ultramarin-Trockenmasse bei 100°
{ Kadmium-Gelb	2 1/2 Minuten	2,263 g	Kadmium-Gelb- " " "
Ultramarin-Rot 11	3 1/2 Minuten	0,242 g	Ultramarin- " " "
Ultramarin-Violettblau 9	4 1/2 Minuten	0,027 g	" " " "
Ultramarin-Grün 12	4 1/2 Minuten	0,022 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	5 Minuten und mehr	0,045 g	" " " "

Auch hier dürfte Kadmium-Gelb wieder störend gewirkt haben. Allerdings läge auch hier die Möglichkeit vor, daß Ultramarin-Violettblau 9 und Ultramarin-Grün 12 wegen ihrer gleichen Schleuderzeit zusammen fallen, doch erscheint der erste Fall wahrscheinlicher, und dann sind fünf Schichten zu erwarten. Nachdem anfänglich drei, dann vier Schichten sich

zeigten, gelangten denn auch fünf Schichten zur Beobachtung. Farbe der unteren Schicht blau mit Beimischung von Rot; die der nur schwach davon abgesetzten zweiten Schicht wenig unterschieden. Farbe der dritten Schicht rotblau, der vierten rötlich, der fünften blaßrot; überall wieder der vorherrschende gelbgrüne Farbton daneben.

benutzte Menge enthielt:

4. Ultramarin-Rot 11	weniger als 2 1/2 Minuten	0,427 g	Ultramarin-Trockenmasse bei 100°
Ultramarin-Violettblau 9	2 1/2 Minuten	0,069 g	" " " "
Ultramarin-Pfaublau 8	3 1/2 Minuten	0,008 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	5 Minuten und mehr	0,036 g	" " " "

Da vier von einander abgegrenzte Trübungen verwendet wurden, waren vier Schichten zu erwarten; sie wurden auch beobachtet. Die

unterste Schicht rotblau, die zweite ähnlich, die beiden folgenden, besonders die oberste, ausgesprochen rötlich.

benutzte Menge enthielt:

5. Ultramarin-Violettblau 9	2 1/2 Minuten	0,069 g	Ultramarin-Trockenmasse bei 100°
Ultramarin-Rot 11	4 1/2 Minuten	0,032 g	" " " "
Ultramarin-Pfaublau 9	4 1/2 Minuten	0,053 g	" " " "

Es wurden den drei benutzten Trübungen entsprechend drei Schichten beobachtet. Zu-

<sup>25)</sup> Nach Zusatz von Kadmiumgelb erhielt die Mischung eine schmutzig gelbgrüne, sehr unansehnliche Farbe, die alle übrigen Färbungen in gewissem Umfange verdeckte.

erst trat nur eine deutliche Grenzfläche auf, dann auch die zweite etwas verwaschene oben, die also die beiden mit annähernd gleicher Absatzgeschwindigkeit gewählten Trübungen Ultramarin-Rot 11 und Ultramarin-Pfaublau 8 trennte.

benutzte Menge enthielt:

6. Ultramarin-Grün 12	weniger als 2 Minuten	0,865 g	Ultramarin-Trockenmasse bei 100°
Ultramarin-Rot 11	" " 2 Minuten	0,427 g	" " " "
Ultramarin-Grün 12	" " 4 1/2 Minuten	0,026 g	" " " "
Ultramarin-Pfaublau 8	4 1/2 Minuten	0,053 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	5 Minuten und mehr	0,018 g	" " " "



Es wurden den fünf benutzten Trübungen entsprechend fünf Schichten beobachtet. Die unterste vorherrschend blaugrün, die beiden folgenden in der Farbe wenig unterschieden,

rötlich, dann eine leicht bläulich mit schwachem roten Stich, die oberste wenig gefärbt, etwas mehr rötlich.

		benutzte* Menge enthielt:	
		Ultramarin-Trockenmasse bei 100°	
7. Ultramarin-Grün 12	weniger als 2 Minuten	1,730 g	
Ultramarin-Rot 11	" " 2 Minuten	0,853 g	" " " "
Ultramarin-Pfaublau 8	" " 2 1/2 Minuten	0,864 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	" " 3 1/2 Minuten	0,193 g	" " " "
Ultramarin-Violettblau 9	" " 4 1/2 Minuten	0,009 g	" " " "

Ultramarinrot 11 3 1/2 Minuten muß wohl mit der starken Konzentration Ultramarin-Pfaublau 8 zusammen ausgefallen sein, wie auch vielleicht dadurch der Unterschied zwischen Grün 12 und Rot 11 verdeckt wurde. Jedenfalls hat die hohe Konzentration des recht stark färbenden Pfaublau 8 2 1/2 Minuten bei diesem Gemisch besondere Einwirkungen erzielt.

Es wurden so nur drei Schichten beobachtet, die durch Grün 12 und Rot 11, beide weniger als zwei Minuten, weiter durch Pfaublau 8 2 1/2 Minuten und Rot 11 3 1/2 Minuten, endlich durch Violettblau 9 gebildet sein dürften. Farbe der beiden unteren Schichten ausgesprochen blau, die oberste hellblau.

		benutzte Menge enthielt:	
		Ultramarin-Trockenmasse bei 100°	
8. Ultramarin-Pfaublau 8	2 1/2 Minuten	1,016 g	
Ultramarin-Pfaublau 8	4 1/2 Minuten	0,013 g	" " " "
Ultramarin-Violettblau 9	4 1/2 Minuten	0,009 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	4 1/2 Minuten	0,016 g	" " " "
Ultramarin-Grün 12	4 1/2 Minuten	0,009 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	5 Minuten und mehr	0,018 g	" " " "

Drei Schichten waren unbedingt zu erwarten, während die vier Trübungen zu 4 1/2 Minuten Absetzzeit möglicherweise mehr oder weniger zusammen ausfallen konnten. Da jedoch bei Versuch 6 Ultramarin-Grün 12 und Ultramarin-Pfaublau 8 bei je 4 1/2 Minuten Schleuderzeit getrennte Schichten ergeben hatten, so war dies auch jetzt wahrscheinlich und somit auf vier Schichten zu rechnen. Auch Ultramarin-Grün 12 und Ultramarin-Violettblau 9 hatten bei gleicher Schleuderzahl in Versuch 3 nach unserer Annahme getrennte Schichten ergeben. Bei den voraussichtlich aber nur recht geringen Unterschieden, welche die vier Farben mit gleicher Schleuderzeit beim allmählichen Absinken nach Aufladung mit Ammoniak zeigen mußten, war nicht zu erwarten, daß etwa alle vier deutlich getrennte Schichten würden bilden können. Es kamen

denn auch zuerst immer nur drei, später vier Schichten, endlich einmal auch fünf, zur Beobachtung, diese waren aber dann sehr deutlich unterschieden. Voraussichtlich sind sie von Ultramarin-Pfaublau 8 2 1/2 Minuten, derselben Farbe 4 1/2 Minuten, Ultramarin-Grün 12 4 1/2 Minuten und Ultramarin-Rot 11 5 Minuten gebildet worden, während die eine der beiden noch übrigen Farben die eine oder beide der 4 1/2 Minuten-Trübungen verstärkt haben dürften. — Solche Einzelfragen, wie die letztgenannte, zu klären, fehlte zunächst die Zeit, auch würde dazu eine jetzt im Kriege schwierige Ausdehnung unserer Versuchseinrichtungen gehört haben. Hoffentlich finden sich doch baldigst dazu die Gelegenheit und besonders auch die Mittel. — Die unterste Schicht war dunkelblau, die darüber liegenden etwas heller, dann blaugrün und oben bläulich.

		benutzte Menge enthielt:	
		Ultramarin-Trockenmasse bei 100°	
9. Ultramarin-Grün 12	weniger als 2 Minuten	0,865 g	
Ultramarin-Pfaublau 8	2 1/2 Minuten	0,203 g	" " " "
Ultramarin-Pfaublau 8	3 1/2 Minuten	0,008 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	3 1/2 Minuten	0,097 g	" " " "
Ultramarin-Grün 12	4 1/2 Minuten	0,034 g	" " " "
Ultramarin-Rot 11	5 Minuten und mehr	0,036 g	" " " "

Da Ultramarin-Pfaublau 8 2 1/2 Minuten und 3 1/2 Minuten keine getrennten Schichten geben können, weil sie in einander übergehen, und auch Ultramarin-Rot 11 3 1/2 Minuten in diesen

Komplex hineinfallen wird, so sind höchstens vier Schichten zu erwarten. Drei Schichten wurden in wenig ausgeprägter Form beobachtet. Die Farben von unten nach oben, von dunkel-



blau nach hellblau übergehend, undeutlich. Wahrscheinlich sind die Schichten von Ultramarin-Grün 12, dann von Pfaublau 8 in

beiden Trübungen und Rot 11, drittens von Grün 12 und Rot 11 zusammen gebildet worden.

			benutzte Menge enthielt:			
10. Ultramarin-Grün 12	weniger als 2 Minuten	1,730 g	Ultramarin-Trockenmasse bei 100°			
Ultramarin-Pfaublau 8	2½ Minuten	0,106 g	"	"	"	"
Ultramarin-Grün 12	4½ Minuten	0,008 g	"	"	"	"
Ultramarin-Rot 11	5 Minuten und mehr	0,018 g	"	"	"	"

Beobachtet wurden vier recht gut unterschiedene Schichten, wie es bei den vier verschiedenen Trübungen zu erwarten war. Farbe der unteren blaugrün, dann dunkelblau, dann hellblau und blaßbläulich.

Bezüglich der Farbenverhältnisse der beobachteten Schichten ist folgendes zu bemerken: Natürlich ist die Konzentration des Ultramarins in der Lösung für die Färbekraft von erheblicher Bedeutung und zu berücksichtigen. Daneben scheint aber auch die Farbe selbst eine gewisse Rolle zu spielen. So wiesen die Trübungen mit Ultramarin-Grün 12 sämtlich nur eine geringe Fähigkeit, ihre Farbe zur Geltung zu bringen, auf.

Im einzelnen wiesen die Versuche 1, 2, 3 — in dem Grün bei seiner auch sehr geringen Konzentration keinen Einfluß zu gewinnen vermochte — 4, 5, 6, allenfalls noch 7, auch bezüglich der Farbe der Schichten die zu erwartenden Ergebnisse auf. Dagegen sind bei 8, 9 und 10 die jedesmal am Ende der Reihe der benutzten Trübungen stehenden Ultramarin-Grün 12 4½ Minuten und Ultramarin-Rot 11 5 Minuten und mehr als Abweichungen zu kennzeichnen. Es scheint, als wenn Grün und Rot einen blaugrünen bis blauen Farbenton gegeben haben. Besonders ist aber Rot auch in seiner ihm eigentlich allein zugehörenden Schicht nicht mehr, wie z. B. bei den Versuchen 1, 2, 3, 4 und 5, in der Lage gewesen, seine Farbe zum Ausdruck zu bringen. Es mag dies vielleicht auf eine Nebenwirkung von Grün zurückzuführen sein. Wahrscheinlich ist diese Trübung nicht genügend von feinsten Teilchen befreit worden, worauf ganz allgemein schon oben hingewiesen wurde; ob sie anderweit auf das Rot einwirkte, ließ sich nicht ermitteln. Jedenfalls muß das Zusammentreffen von Grün 12 4½ Minuten und Rot 11 5 Minuten die Störung wesentlich bedingt haben. Im übrigen schließen sich auch die Ergebnisse der Schichtenfarben durchaus den sonstigen Ergebnissen bei der Gewinnung der Schichten an. Natürlich darf man nie außer acht lassen, daß jede Schicht bis zum Grunde des Gefäßes reicht und sich daher außer bei der obersten Mischfarben er-

geben müssen, wie dies ja schon dargelegt wurde. Weiterhin muß sich bei dem Gewinn der verschieden gefärbten Schichten die bereits gerügte unzureichend scharfe Trennung der einzelnen Trübungsgrößen recht nachteilig geltend gemacht haben. Es war hiergegen leider im Augenblick keine Abhilfe möglich, ebensowenig wie gegen einen weiteren Fehler, dessen weiter unten gedacht werden wird.

Wir sehen demnach, daß unsere Voraussetzungen sich im wesentlichen bestätigt haben. Die Schichtenzahl, die zur Beobachtung kam, entsprach entweder den benutzten, voneinander abgegrenzten Trübungen, oder vorkommende Abweichungen ließen sich verhältnismäßig einfach erklären. Das gleiche gilt von den Schichtenfarben. Damit ist unsere Anschauung, daß die Bildung der Schichten von dem Vorhandensein voneinander durch Größe, Form, spezifisches Gewicht oder elektrische Ladung hinsichtlich ihres Absinkens deutlich abgegrenzter Teilchengruppen bedingt ist, unstreitig wahrscheinlicher geworden. In unserem Fall, bei den Ultramarintrübungen, fallen zudem noch Unterschiede im spezifischen Gewicht ziemlich sicher fort, während auch Unterschiede in der Form wenig wahrscheinlich sein dürften. Es wird sich gewiß nur um solche der Größe, beziehungsweise des Durchmessers, und der elektrischen Ladung handeln. Dagegen kann man in keiner Weise die Ansicht ablehnen, daß bei anderweitigen Schichtenbildungen auch spezifisches Gewicht und Form eine gewisse Bedeutung beanspruchen. So ist zum Beispiel bereits bei den von P. Ehrenberg und K. Schultze beobachteten Schichten in Ruß-Seifenauflschwemmungen möglicherweise außer Unterschieden in der Größe, die nach den Ermittlungen der Genannten als ziemlich zweifellos anzusehen sind, noch mit Unterschieden im spezifischen Gewicht zu rechnen, je nach der Hitze, welcher die einzelnen Rußteilchen ausgesetzt waren, so daß sich bald mehr, bald weniger dichter Kohlenstoff bildete. Ladungsunterschiede mögen sich dabei entsprechend anschließen. Ganz besonders muß aber auf die Beobachtungen von J. Aitken bei Schichten-

bildung durch Staubteilchen in Luft hingewiesen werden. Hier werden sämtliche oben genannten Gründe für die Schichtenbildung vorhanden gewesen sein. Denn Staub von Ammoniumsulfid<sup>26)</sup>, Ammoniumchlorid<sup>27)</sup>, fein verteilter Kohlenstoff im Rauch von verbranntem Papier, Kalkstaub, Magnesiastaub, Staub von Tierkohle müssen im spezifischen Gewicht, aber auch, da es sich zum Teil um Kristalle verschiedener Systeme, zum Teil aber um amorphe Massen handelt, in der Form verschieden sein. Daß endlich Staub von gemahlener Tierkohle sich an Feinheit nicht mit den Teilchen von in der Luft frisch gebildetem Ammoniumsulfid und Ammoniumchlorid oder Papierrauch wird messen können, liegt auf der Hand; das gleiche gilt für Staub von Kalk und Magnesia. Endlich ist es auch durchaus wahrscheinlich, daß neu sich bildende feinste Staubarten, wie die drei erstgenannten, Gelegenheit haben werden, in ganz anderer Weise zu adsorbieren und damit sich elektrisch aufzuladen, als der verhältnismäßig grobe, nur in die Luft aufgeblasene Staub der drei letztgenannten Stoffe. Immer wird es aber unbedingt nötig sein, und hierauf ist bislang unseres Erachtens irrümlicher Weise niemals Rücksicht genommen worden, daß für die Bildung von Schichten die Teilchengrößen der einzelnen Gruppen nicht etwa stetig ineinander übergehen, sondern deutliche Abgrenzungen besitzen. Genau das gleiche muß dann der Fall sein, wenn Unterschiede in der elektrischen Ladung der Teilchen oder im spezifischen Gewicht und der Form in Betracht zu ziehen sind. Will man alle diese verschiedenen, unter Umständen auch wohl zur Beseitigung der Schichtenbildung durch Ueberdecken der Abgrenzungen führenden Bedingungen<sup>28)</sup> zusammen berücksichtigen, so genügt es, wenn man sagt: Schichtenbildungen können sich nur zeigen, wenn die einzelnen in Betracht kommenden Teilchengruppen in ihrer Absink-Geschwindigkeit<sup>29)</sup> durch Unstetigkeiten voneinander verschieden sind. So viel derartig unterschiedene Gruppen vorhanden sind, so viel Schichten müssen zur Beobachtung kommen, wenn das Absinken langsam genug

vonstatten geht, um die Beobachtung zu ermöglichen, und längere Zeit hindurch verfolgt werden kann, um auch kleine Unterschiede zur Geltung zu bringen.

Es leuchtet ein, daß diese Folgerung, wenn sie sich weiter bestätigen läßt, in der Beobachtung der Schichtenbildung und der Zahl der vorhandenen Schichten ein wichtiges Mittel zur Prüfung von Trübungen und vielleicht auch von Kolloiden auf Unstetigkeiten ihrer Größen- und sonstigen Verhältnisse<sup>30)</sup> erscheinen läßt. Natürlich wird es sich darum handeln, erst noch den Beweis für die soeben ausgesprochenen Ansichten zu vervollständigen, und dann, aus der Beobachtung der Tatsache zu einem Untersuchungsverfahren zu gelangen. Zunächst sei das erste weiter versucht:

c) Die Eigenschaften der beobachteten Ultramarintrübungsschichten:

Zwei von den Trübungsgemischen, welche besonders gut voneinander sich abhebende Schichten aufwiesen, haben wir eingehender untersucht, das Gemisch vom Versuch 8 und vom Versuch 10. Zu diesem Zweck wurde mit größter Vorsicht aus dem die Schichten einwandfrei aufweisendem Glas mit der Pipette eine größere Menge Trübung aus der Mitte jeder Schicht entnommen und zunächst in einem gut verschlossenen Erlenmeyerkölbchen aufbewahrt, um dann mit dem gleichen Ammoniakgehalt, den sie in der Trübung gehabt hatte, zur Untersuchung zu kommen.

Hierbei sei übrigens bereits auf einen Fehler aufmerksam gemacht, der uns bei der ersten hier aufzuführenden Untersuchung zum Bewußtsein kam und der weiter die zum Teil nicht ganz gut zutreffende Färbung der Schichten gerade bei den Versuchen 8 und 10 zu erklären hilft. Bei der Herstellung unserer Trübungen durch Abschleudern haben wir das Ultramarin nur mit Wasser aufgeschwemmt und dann in der erwähnten, nicht ganz ausreichenden Art und Weise voneinander sich abgrenzende, gleiche Abschleuderzeit erfordernde Trübungen herzustellen gesucht. Bei den eigentlichen Versuchen über Schichtenbildung dagegen haben wir die Teilchen durch stärkere Ammoniakzusätze aufgeladen, ohne uns zu überlegen, daß hierdurch sehr wahrscheinlich eine Aufteilung vorher zusammengeballter, an einander haftender Teilchen erfolgen müsse,

<sup>26)</sup> Weist prismatische Kristalle auf, vgl. Maigrac, Ann. Min. [5] 12, 25 (1857) und Röhrig, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 217 (1888).

<sup>27)</sup> Kristallisiert regulär.

<sup>28)</sup> Vgl. oben besonders die Versuche, bei denen Kadmiumgelb verwendet wurde.

<sup>29)</sup> Wer das Fremdwort, das aber mehr eingebürgert ist, vorziehen sollte, mag „Sedimentationsgeschwindigkeit“ sagen.

<sup>30)</sup> Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl. (Dresden 1909) 441, hat besonders die Bedeutung des Formwiderstandes beim Absinken von Suspensionen hervorgehoben.



wie Derartiges ja als Wirkung der Hydroxylionen bekannt ist. Künftig werden wir natürlich bereits bei der Herstellung der einzelnen Trübungen Ammoniak, und zwar in bestimmten Mengen, zusetzen.

So haben wir, wie gleich an der Hand unserer Zahlen nachzuweisen sein wird, aus zwei Gründen damit zu rechnen, daß unsere Trübungen durchaus nicht so gut voneinander abgegrenzt waren, als dies unser Ziel war und nach unseren Arbeitsplänen auch hätte erwartet werden können. Das Ammoniak hat eben die Teilchen in weitem Umfange wieder zerlegt und so die von uns künstlich geschaffenen Unterschiede noch undeutlicher gemacht, als sie infolge unzureichenden Arbeitens bereits waren. Zwar sie zu beseitigen vermochte es nicht. Denn wenn auch die Grenze nach den feineren Teilchen zu durch den Ammoniakzusatz vermehrt undeutlich werden mußte, weil gröbere Teilchen zur Aufteilung kamen und überhaupt die Trübungen nicht vollkommen voneinander abgegrenzt waren, so mußten doch eingreifende Unterschiede sich geltend machen. Derart sind unsere Versuchsergebnisse in Zukunft voraussichtlich noch deutlicher und auch in der Farbenbildung mehr einwandfrei zu gewinnen, aber auch die jetzt ausgeführten noch aufrecht zu erhalten, nur daß damit gerechnet werden muß, daß die einzelnen Trübungsgruppen auch noch erhebliche Mengen feinerer Teilchen enthalten, als der ihnen beigefügten Angabe entspricht. Daß dies die Ergebnisse wohl un-

deutlicher zu machen vermag, ist natürlich zuzugeben. Wenn sie trotzdem, was auch aus den nun anzuführenden Werten hervorgeht, die von uns vertretenen Ansichten ziemlich deutlich zum Ausdruck bringen, so vermögen wir nur die angenehme Erwartung zu hegen, daß bei Vermeidung der soeben dargelegten Fehler unsere Versuche in noch mehr sich aufdrängendem Maße den gewünschten Beweis liefern werden.

Es ergaben die verschiedenen Schichten der Versuche folgende Konzentration der Trübungen:

Ver- such	Trübung	Im Liter g	Ungefähre Höhe über d. Gefäßboden cm
10	oberste Schicht	0,050	14
	zweitoberste Schicht	0,270	7
	dritte Schicht	0,360	6
	unterste Schicht	0,610	4
8	oberste Schicht	0,130	14
	mittlere Schicht	0,540	10
	untere Schicht	0,680	8
7	oberste Schicht	0,090	14
	mittlere Schicht	0,110	6
	untere Schicht	0,590	3

Die Schichten unterscheiden sich also deutlich durch ihre Konzentration. Es ist dies ein Beweis dafür, daß eine ganze Reihe der von früheren Forschern geäußerten Ansichten wohl kaum aufrecht zu erhalten ist. Doch seien erst weitere Mitteilungen gegeben.

Bei Auszählung der Trübungen  
mit Winkel-Komplanat-Okular 4, Objektiv Fluoritsystem, äquiv. Brenn-  
weite 3 mm, 170 mm Tubuslänge, erhielt man:

Versuch	Trübung	Im Mittel aus je 64 Zählungen der Zählkammer <sup>81)</sup>	
		für 1 Quadrat der Zählkammer Teilchen	für 1 ccmm Teilchen
10	oberste Schicht	21,6 ± 0,43	86400 ± 1720
	zweitoberste Schicht	84,0 ± 1,25	336000 ± 5000
	dritte Schicht	114,0 ± 1,40	456000 ± 5600
	untere Schicht	145,5 ± 1,60	582000 ± 6400
8	obere Schicht	21,4 ± 0,22	85600 ± 880
	mittlere Schicht	90,5 ± 1,20	362000 ± 4800
	untere Schicht	109,0 ± 1,25	436000 ± 5000

Aus den beiden Werten der Konzentration der Schicht und ihrer Teilchenzahl läßt sich, allerdings mit den oben dargelegten Einschränkungen wegen der Verkleinerung gröberer

Teilchen infolge des Ammoniakzusatzes und ungenügender Trennung der Trübungen, auch der Mittelwert der Teilchengewichte für die verschiedenen Schichten berechnen. Dies ist in folgendem geschehen:

<sup>81)</sup> Zeiss-Blutkörperchen-Zählapparat nach Thoma.



Es wiegt ein Teilchen bei:

Versuch	Trübung	Im Mittel Milligramm
10	oberste Schicht	$0,057 \cdot 10^{-8}$
	zweitoberste Schicht	$0,080 \cdot 10^{-8}$
	dritte Schicht	$0,079 \cdot 10^{-8}$
	untere Schicht	$0,105 \cdot 10^{-8}$
8	oberste Schicht	$0,151 \cdot 10^{-8}$
	mittlere Schicht	$0,149 \cdot 10^{-8}$
	untere Schicht	$0,202 \cdot 10^{-8}$

Für die oberste Schicht des Versuchs 8 läßt sich die Erklärung des abweichenden Gewichtes später noch im einzelnen erbringen, nicht dagegen für Versuch 10 zweitoberste Schicht.

Auch die Durchmesser der Teilchen wären, da die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der einzelnen Ultramarinfarben Schwierigkeiten nicht bieten kann, hiernach leicht zu ermitteln, wenn man Kugel- oder Würfelform der Teilchen annimmt. Wir haben indes diesmal mit Rücksicht auf die mehrfach erwähnten Fehler darauf noch verzichtet.

Es geht aber, trotz der unserem Versuchsmaterial noch anhaftenden verschiedenen Unvollkommenheiten, aus demselben doch schon deutlich hervor, daß die Trübungsschichten zumeist durch deutliche Unterschiede im mittleren Teilchengewicht ausgezeichnet sind, ebenso wie auch die Teilchenzahl in weitgehender Weise Abweichungen bietet. Auch beim Entnehmen der Untersuchungsproben wird ja später, wenn bessere Versuchsmethodik dies erst ermöglicht, eine noch genauer nach Zentimetern der Flüssigkeitshöhe zu bemessende, ganz gleichmäßige Probenahme und der Vergleich mit einer einheitlichen Trübung ohne die künstlich herbeigeführten Unstetigkeiten zu berücksichtigen und rechnerisch durchzuprüfen sein, wie ja auch sonst noch Vervollkommnungen gewiß hier und da durchzuführen sein werden. Daß aber die bislang aufgeführten Ergebnisse der Prüfung von Einzelschichten der Trübungen unseren Ansichten in weitgehendem Maße recht geben, ist trotzdem wohl nicht zu bezweifeln. Es zeigt sich, daß die Schichten nach Zahl wie Gewicht der in ihnen im Durchschnitt enthaltenen Teilchen weitgehende Unterschiede aufweisen.

Wir haben endlich versucht, uns über die Größe der in den einzelnen Schichten befindlichen Teilchen ein Bild zu machen. Daß die größeren derselben auch noch jetzt, nach Aufladung mit Ammoniak, vielfach zusammengesetzt waren, ließ sich zwar im Mikroskop verhältnis-

mäßig leicht feststellen; dagegen erwies sich der Versuch, zu ermitteln, aus wieviel Einzelteilchen sich die verschiedenen größeren Körnchen zusammensetzten, aus naheliegenden Gründen als aussichtslos. Dafür haben wir den Durchmesser von je hundert Teilchen jeder Trübung gemessen und so über die Verteilung großer und kleiner Teilchen uns ein ungefähres Bild verschafft. Diese Werte geben auch gleichzeitig noch einen Beweis dafür, daß unsere Trennung der einzelnen Trübungen nach ihrer Teilchengröße doch, trotz der erwähnten Fehler, immer ein noch nicht gar zu schlechtes Ergebnis gezeitigt hatte.

Benutzt Zeiss-Okularschraubenmikrometer, Ramsdenokular, Objektiv Fluoritsystem, äquiv. Brennweite 3 mm, 170 mm Tubuslänge. 0,01 mm gleich 72,7 Teilstriche der Mikrometerschraube, also  $1 \mu$  gleich 7,27 Teilstriche der Mikrometerschraube.

Teilchen- größe $\mu$	Anzahl der Teilchen dieser Größe unter je 100 bei Versuch 10			
	oberste	zweit- oberste	mittlere	untere
Schicht				
0,83—0,96	18	2	2	1
0,96—1,10	25	11	6	8
1,10—1,24	21	16	10	12
1,24—1,37	23	23	14	15
1,37—1,51	5	23	17	13
1,51—1,65°	4	12	18	19
1,65—1,79	1	10	18	8
1,79—1,93	1	2	6	11
1,93—2,06	—	—	7	5
2,06—größer	2	1	2	8
	100	100	100	100

Teilchen- größe $\mu$	Anzahl der Teilchen dieser Größe unter je 100 bei Versuch 8		
	oberste	mittlere	untere
Schicht			
0,83—0,96	7	6	1
0,96—1,10	18	8	1
1,10—1,24	25	7	3
1,24—1,37	14	19	18
1,37—1,51	17	16	17
1,51—1,65	12	14	19
1,65—1,79	1	8	16
1,79—1,93	—	5	5
1,93—2,06	1	2	5
2,06—größer	5	5	16
	100	100	100

Wir sehen somit, daß die einzelnen Schichten deutliche Unterschiede auch in der Teilchengröße aufweisen. Freilich würde zur eingehenden Diskussion derselben, wie bereits erwähnt,

ein rechnerisches Verfolgen und Vergleichen erforderlich sein, auf das wir der Unvollkommenheit unserer Zahlen halber noch verzichten müssen, das wir aber baldigst mit besserem Material nachzuholen beabsichtigen. Jetzt sei nur noch die Umrechnung gegeben, die uns die Anzahl der verschieden großen Teilchen in den einzelnen Schichten angibt:

an Teilchen im Liter $\mu$	Es enthielt bei Versuch 10 die			
	oberste	zweit- oberste	mittlere	untere
Schicht				
0,83—0,96	15552	6720	9120	5820
0,96—1,10	21600	36960	27360	46560
1,10—1,24	18144	53760	45600	69840
1,24—1,37	19872	77280	63840	87300
1,37—1,51	4320	77280	77520	75660
1,51—1,65	3356	40320	82080	110580
1,65—1,79	864	33600	82080	46560
1,79—1,93	864	6720	27360	64020
1,93—2,06	—	—	31920	29100
2,06—größer	1728	3360	6720	46560

an Teilchen im Liter $\mu$	Es enthielt bei Versuch 8 die		
	oberste	mittlere	untere
Schicht			
0,83—0,96	5992	21720	4360
0,96—1,10	15408	28960	4360
1,10—1,24	21400	25340	13080
1,24—1,37	11984	68780	78480
1,37—1,51	14552	57920	74120
1,51—1,65	10272	50680	82840
1,65—1,79	856	28960	69760
1,79—1,93	—	18100	21800
1,93—2,06	856	7240	21800
2,06—größer	4280	18100	69760

Für Versuch 8 oberste Schicht tritt sowohl in der auf voriger Seite wie in der hier gegebenen Zusammenstellung deutlich das Vorhandensein einer Gruppe grober Teilchen hervor, die aus irgend welchen Gründen noch in der obersten Schicht gefaßt wurden und deren Werte beeinflussten, obwohl sie kaum berechtigterweise in ihr aufgeführt werden dürfen. Wir glauben, daß hier Fehler vorliegen, welche das recht schwierige und unsichere Herauspipettieren von Trübungs-material zur Untersuchung aus den einzelnen Schichten mit sich bringen kann, und werden auch hier bemüht sein, bei unseren weiteren Versuchen für Verbesserung zu sorgen.

Immerhin glauben wir, an der Hand dieser Werte, als für die Schichtenbildung bedingend die Wirkung der verschiedenen Form, Ladung, Größe und Dichte der Teilchen ansehen zu müssen unter besonderer Hervorhebung des Umstandes, daß dazu die Teilchen nicht

stetige, von kleinerem zum größeren Durchmesser allmählich übergehende, bzw. sich auch in spezifischem Gewicht, elektrischer Ladung und Form entsprechend verhaltende Reihen darstellen dürfen, sondern durch deutliche, scharfe Unterschiede, durch Unstetigkeiten irgend welcher Art, in bestimmte Gruppen getrennt sein müssen. Daß hiernach der Standpunkt, den zum Teil Wo. Ostwald und besonders F. Powis der Schichtenbildung gegenüber einnahmen, unserer Meinung nach nicht aufrecht erhalten werden kann, liegt nahe. In gleicher Weise ist der aus anderen Gründen kaum haltbaren Ansicht von W. Brewer wohl gänzlich der Boden entzogen.

Die Frage der Temperatureinwirkung und der gegebenenfalls eintretenden Gegenströmungen indessen bleibt noch offen. Wir haben versucht, auch hierzu neues Beweismaterial beizubringen.

Gemisch Versuch 10 wurde im Thermostaten bei 30 Grad nach ausreichendem Umrühren mehrere Tage aufbewahrt. Da das Glasgefäß, mit paraffiniertem Glasstopfen versehen, völlig im Wasserbad stand, und durch ausreichendes Rühren u. dgl. für eine innerhalb eines oder zweier Zehntel-Grade gleichmäßige Wärme gesorgt war, so mußten durch Temperaturunterschiede in der Trübungsflüssigkeit hervorge-rufene Strömungen oder Ueberlagerungen einzelner Schichten völlig fortfallen. Trotzdem zeigte sich unverkennbare Schichtenbildung, wenn das Gefäß nach entsprechender Zeit<sup>32)</sup> beobachtet wurde.

Sobald übrigens das Gefäß dann auch nur kurze Zeit aus dem Wasserbad entfernt blieb, begannen sich in ihm durch die äußere Abkühlung Strömungen zu entwickeln, die zur Vernichtung der Schichtenbildung führten.

Der Versuch wurde auch mit anderen Trübungen unter entsprechendem Erfolge durchgeführt. Es konnte, wie das der geringeren inneren Reibung des Wassers unter erhöhter Temperatur entspricht, ein schnelleres Absinken der Schichten bei 30° festgestellt werden.

Entsprechend wurde ein Versuch, ebenfalls Nr. 10, durch Berieseln mit fließendem Leitungswasser von ca. 6° Wärme unter niedriger, gleichmäßiger Temperatur gehalten. Nach J. Thoulet müßte hier — unter 23° — Absetzen, wie besonders Schichtenbildung ausbleiben. Trotzdem konnten hier sogar besonders deutliche Schichten beobachtet werden, die sich, wieder der größeren

<sup>32)</sup> Nach mehreren Tagen.



inneren Reibung des Wassers entsprechend, aber erst nach längerer Zeit ausbildeten und langsam sanken.

Damit ist die von W. R. Williams sowie J. U. Lloyd vorgetragene Anschauung von der maßgebenden Wirkung der Temperatur für die Schichtenbildung erledigt. Auch wäre J. Thoulets Erklärung mit Hilfe von „Gegenströmungen“ wohl gegenstandslos geworden; soweit man allerdings durch das Fallen der Teilchen eine elektrische Aufladung in Rechnung ziehen muß, könnte Thoulets Auffassung in neuzeitlicher Form noch eine gewisse Beachtung erfordern. Indes glauben wir, durch das Aufladen unserer Trübungen mit Ammoniak einer Berücksichtigung dieses Umstandes überhoben zu sein.

Wenn wir somit unsere oben dargelegte Auffassung auch in dieser Richtung bestätigt finden, so wollen wir aber nicht etwa die sehr erhebliche Notwendigkeit, bei Versuchen mit Schichten auf die Temperaturverhältnisse Rücksicht zu nehmen, unbeachtet lassen. Wir konnten vielmehr in deutlichster Weise diesbezügliche Beobachtungen machen, die auch hier einen Platz finden mögen:

Erwärmen der Trübungsgemische von oben und Abkühlen von unten, wie dies bei den Versuchen von J. U. Lloyd durchgeführt wurde, konnte die Schichtenbildung nicht beeinträchtigen, da sich naturgemäß mit der Zeit ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Erwärmung der Flüssigkeit ausbildet. So erhielten wir auf diesem Wege Schichten bei Versuchsgemisch 2, 4 und 10. Allerdings konnte eine Förderung des Entstehens der Schichten oder ihre schärfere Trennung nicht beobachtet werden.

Umgekehrt führte Erwärmung von unten und Kühlung von oben naturgemäß nicht zum Auftreten der Schichten, da lebhafte Strömungen in der Trübung entstehen.

Die Schichten erweisen sich überhaupt gegen Temperatureinflüsse als sehr empfindlich, weil auch schon geringe, durch Wärmeunterschiede in der Trübung hervorgerufene Strömungen ausreichen, die Schichtenbildung zu zerstören. Bereits das Herausnehmen aus dem Thermostaten, Beleuchtung mit einer hinter das Glas gestellten Glühbirne und ähnliches reicht aus, die deutlich vorhandenen Schichten nach kurzer Zeit zum Verschwinden zu bringen.

Unsere Beobachtungen sind bisher mit den angeführten Ausnahmen in einem recht gleichmäßig erwärmten Zimmer unter Schutz vor

Wärmestrahlungen ausgeführt worden. Auch hier ist eine Schwäche unserer bisherigen Versuchsanstellungen zweifellos vorhanden, die künftig abgestellt werden soll.

Bei Schichtenbildung im Zimmer ohne Schutz gegen Wärme- oder Kältestrahlungen ist, wie dies bereits W. R. Williams beobachtete, eine deutliche Neigung der Schichten festzustellen, durch Temperaturströmungen im Wasser bedingt, die noch nicht stark genug sind, die Schichtenbildung ganz zu beseitigen. An der Stelle, an der das Glasgefäß höhere Temperatur aufweist, sei es, daß es dort von Wärmestrahlen getroffen wurde, oder daß die andere Seite in irgend einer Weise zur Abkühlung kam, zeigen sich die Schichten emporgeschoben, an der entgegengesetzten herabgedrückt, so daß sie einen mehr oder weniger schrägen Verlauf ihrer Trennungsf lächen aufweisen. Es tritt hier sehr deutlich das ein, was man in Nachahmung der Wolkenschichtenbildung in der Atmosphäre versuchsweise mit Schichten von Rauch ausgeführt hat, so z. B. E. Regener<sup>33)</sup>. Gewiß würde man auch mit künstlich hergestellten Schichten in Wasser für das Gebiet der Witterungskunde Beobachtungen anstellen können, die den Vorzug langsameren Verlaufs und daher eingehenderer Beobachtung aufweisen könnten. Die nach weiterer Durcharbeitung unserer Methodik zweifellos leicht durchführbare Herstellung in ganz bestimmter Weise sich voneinander unterscheidender Schichten würde dabei vielleicht auch für diesen Zweck wichtig sein können.

Williams<sup>34)</sup> hatte dem Licht einen großen Einfluß auf die Schichtenbildung zugeschrieben und berichtet von einer Beobachtung, daß im Dunkeln keine Schichtenbildung auftritt. Diese Angabe veranlaßte uns zur Nachprüfung, da sie uns nach unseren bisherigen Beobachtungen ziemlich unwahrscheinlich erschien. Wir stellten deshalb zwei Gläser vom Versuch 10 nebeneinander und verdeckten das eine mit einem umgekehrten Porzellangefäß und schwarzen Tüchern so, daß keine Lichtstrahlen zu dem Glase gelangen konnten. Zu derselben Zeit, als bei dem freistehenden, dem Licht ausgesetzten zweiten Glase eine deutliche Schichtenbildung zu sehen war, zeigte auch das bis dahin im Dunkeln gehaltene Glas vier scharfe Schichten. Auch Gefäße, die in einer dunklen Ecke des Zimmers gestanden hatten, zeigten keine Ab-

<sup>33)</sup> E. Regener J. Elster-H. Geitel-Festschrift (Braunschweig 1915), 545.

<sup>34)</sup> a. a. O.



weichung in der Schichtenbildung von denen, die ihren Platz am Fenster hatten, so daß wohl auf Grund dieser Versuche angenommen werden kann, daß den Lichtstrahlen als solchen kein Einfluß auf die Schichtenbildung zukommt, sondern daß als störende äußere Ursache bei der Schichtenbildung nur Temperaturschwankungen zu berücksichtigen sind.

#### Ausnutzung der bisherigen Beobachtungen zu weiterer Forschung.

Zunächst wird es sich darum handeln, das bisherige, aus manchen Gründen unzulängliche Beweismaterial zu verbessern und völlig einwandfrei zu gestalten. Daß dies bisher nicht gelang, hat seinen Grund darin, daß es uns erst vor zwei Monaten möglich wurde, an die experimentelle Bearbeitung der Frage heranzugehen, die schon seit längerer Zeit beabsichtigt, aber des Krieges halber immer wieder zurückgestellt war. Der eine von uns wurde indessen schon während der Herstellung der verschiedenen Trübungen mit der Zentrifuge zum Heeresdienst eingezogen, während der andere mit der gleichen Tatsache für die nächste Zeit rechnen mußte. So erschien es doch als richtig, das bisherige Versuchsmaterial zu veröffentlichen.

Bei weiterer Ausdehnung unserer Versuche wird es sich zunächst darum handeln, durch Herstellung und Beobachtung der Schichten bei durchaus gleicher, möglichst niedriger Temperatur in recht hohen Glaszylindern ein sehr langsames Absinken der von Temperatureinflüssen durchaus unbeeinflussten Schichtenbildungen zu ermöglichen, damit die Beobachtung, und auch ein recht weites Sich-Trennen der Einzelschichten voneinander möglichst erleichtert wird.

Daß auf Herstellung wirklich so weit wie irgend möglich nur gleichartige Teilchen umfassender, scharf voneinander abgegrenzter Trübungen besondere Rücksicht genommen werden muß, ist selbstverständlich. Durch Messung und Zählung der zur Schichtenbildung herangezogenen Trübungen für sich, und dann wieder der Schichtenflüssigkeiten, ebenso durch Bestimmen der in der Flüssigkeitseinheit enthaltenen Trockenmassen müssen Vergleiche ermöglicht werden. Endlich ist rechnerisch im weitestgehenden Maße das Beobachtungsmaterial zu prüfen und auszunutzen.

Durch Beobachtung der Absinkgeschwindigkeit der Schichten wird man mit Hilfe der Stokes'schen Gleichung den Teilchenradius der in den einzelnen Schichten nahe einer Grenzlinie bis zum Gefäßboden vorhandenen Teilchen

ermitteln können. Da gleichzeitig die direkte Messung durchführbar ist, so ist nicht nur die Prüfung möglich, ob die erwähnte Gleichung sich im vorliegenden Fall als zutreffend erweist, was ja nach allem bislang Bekannten nahe liegt, sondern auch der Vergleich von berechneten und beobachteten Werten, und damit eine Sicherung der Erklärung für die Schichtenbildung, wie sie kaum besser verlangt werden kann.

So dürfen wir von unseren weiteren Arbeiten erwarten, daß der hier nur versuchte Beweis unserer Anschauungen über die Schichtenbildung ein restloser werden wird.

Wir halten dies als Grundlage für eine weitere Ausnutzung der Tatsache des Erscheinens der Schichten für sehr wichtig. Denn wieder mit Hilfe der Absinkgeschwindigkeit und der Stokes'schen Gleichung können wir dann bei Tontrübungen, nur durch bloße Beobachtung, zur Bestimmung der Durchmesser der einzelnen Teilchengruppen kommen. Wir werden damit sehr wahrscheinlich die Möglichkeit erreichen, einmal die technischen Tone in einer bislang ganz unbekannten Art und Weise zu untersuchen, besonders aber auch für die feineren, zur Zeit der Untersuchung weitgehend unzugänglichen Teilchen des Ackerbodens ein neues Prüfungsverfahren zu gewinnen, das neben anderen Vorzügen den einer verhältnismäßig recht einfachen Versuchsmethodik in Aussicht stellt. Ich bin überzeugt, daß das anscheinend sehr erfreuliche Erfolge bietende Verfahren von S. Odén<sup>35)</sup>, die Teilchengröße von Bodenteilchen zu bestimmen, das indessen gerade für die feinsten Teilchen zu versagen scheint, auf dem von uns betretenen Wege in einfacher, aber exakter Weise ergänzt werden kann.

Auch alle anderen Suspensionen, die derartige Unstetigkeiten, wie wir sie hier annehmen, aufweisen, müssen der Feststellung der Teilchendurchmesser mit Hilfe der Schichtenbildung zugänglich sein. Ob es sich wird ermöglichen lassen, die Prüfung über Schichtenbildung auch auf eigentliche Kolloide auszudehnen, wozu natürlich in erster Linie eine feinere Prüfung auf Helligkeitsunterschiede in dickeren Flüssigkeitsschichten etwa mit Hilfe von Projektionsapparaten, Tyndallmeter<sup>36)</sup> oder dergleichen gehören würde, als sie unser Verfahren bislang ermöglicht, sei dahingestellt. Wir glauben, daß durchaus die Möglichkeit vorhanden ist, auch auf

<sup>35)</sup> S. Odén, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 5, 257 (1915); Koll.-Zeitschr. 18, 33 (1916).

<sup>36)</sup> W. Mecklenburg und S. Valentiner, Zeitschr. f. Instrumentenk. 34, 209 (1914).

diesem Gebiete Erfolge zu erhoffen. Indessen liegt das noch in weitem Felde.

Wir bitten aber, zunächst weitere Mitteilungen, und die uns vor allem wichtige, einwandfreie Durcharbeitung der Erscheinung unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln abwarten zu wollen; sobald es die Umstände erlauben, wird dann darüber Bericht erstattet, und werden weitere

Vorschläge gemacht werden. Daß wir aber mit Hilfe der Beobachtung der Schichten und ihrer Absinkgeschwindigkeit ein neues Hilfsmittel zur Untersuchung feiner Suspensionen und natürlich auch Emulsionen gewinnen werden, dürfte bereits zurzeit als sichergestellt anzusehen sein.

*Göttingen, Ende April 1917.*

*Agrikulturchemisches Institut der Universität.*

## Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten.

### Vierte Mitteilung.

Von The Svedberg (Upsala).

(Eingegangen am 3. Mai 1917.)

In einem früheren Aufsatz<sup>1)</sup> habe ich einige Beobachtungen mitgeteilt, die darauf hindeuten, daß die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in einem flüssigen Kristalle kleiner ist, als in der entsprechenden kristallinen Flüssigkeit. Der flüssige Kristall wurde aus der kristallinen Flüssigkeit durch Magnetisierung herge-

mit einem großen Elektromagneten ausgerüstet worden<sup>2)</sup>, und ich bin deshalb in die Lage gekommen, die fraglichen Versuche unter weitaus günstigeren Bedingungen fortsetzen zu können. Es wird unten ein Bericht über die bisher ausgeführten neuen Versuche erstattet.

Die Meßmethodik war im Prinzip mit der

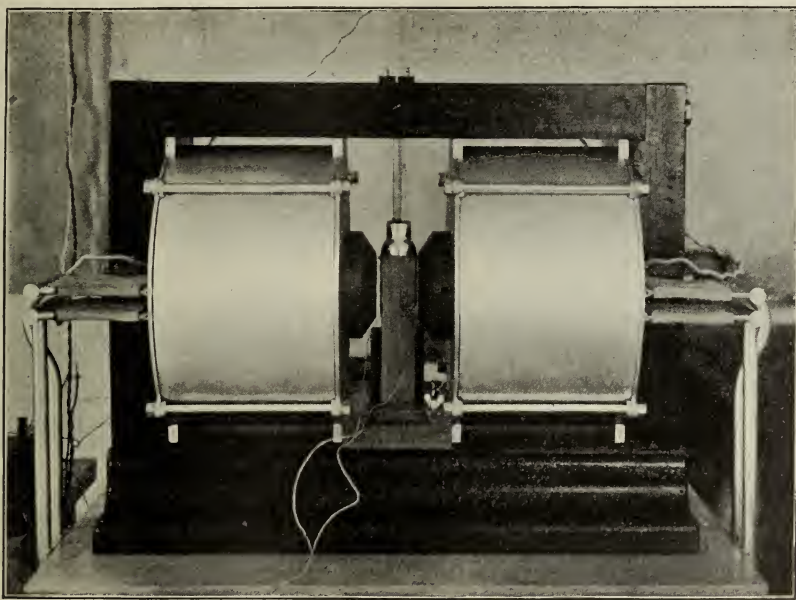


Fig. 1

stellt. Da die mir zu jener Zeit zur Verfügung stehenden magnetischen Hilfsmittel die Erzeugung hinreichend ausgedehnter Magnetfelder von genügender Stärke nicht gestattete, so konnten damals nur einige orientierende Versuche ausgeführt werden. Seitdem ist unser Laboratorium

früher benutzten identisch. Als anisotrope Flüssigkeit wurde p-Azoxyphenetol mit Zusatz von Pikrinsäure oder Pyrogallol in der Konzentration 1 Mol Zusatz auf 100 Mol Lösungsmittel benutzt. Maß der Reaktionsgeschwindigkeit war auch bei diesen Versuchen die zeitliche

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. 18, 101 (1916).

<sup>2)</sup> Eine Beschreibung dieses Magnetes findet sich in Ann. d. Phys. [4] (1917).



Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Systems. Wie ich an anderer Stelle<sup>3)</sup> auseinandergesetzt habe, dürfte die Reaktion in einer Zersetzung des p-Azoxyphenetols bestehen, die von dem Zusatz eines Fremdstoffes, wie Pikrinsäure, nur katalytisch beschleunigt wird.

Als Thermostat diente eine versilberte zylindrische Vakuumflasche von  $\frac{1}{8}$  Liter Inhalt und 52 mm äußerem Diameter, die mit einem Brei von „Mobiloil B“ und feinem Asbest beschickt war. Die Erwärmung besorgte ein zwischen mehreren Schichten von Asbestpappe eingebettetes Heizband, das in diesen Brei tauchte. Der Heizstrom — etwa 200 Milliampere — wurde von einer Akkumulatorenbatterie geliefert und konnte mit Hilfe eines Regulierwiderstands und eines Milliampereometers genau eingestellt werden. Das Thermometer war derart in den Thermostat eingetaucht, daß dessen Kugel sich in unmittelbarer Nähe der Versuchszelle befand. Durch die breiartige Konsistenz der Thermostatenflüssigkeit wurden Strömungen darin vermieden und es gelang deshalb, ohne Rührer und, dank der vollkommenen Konstanz des Akkumulatorenstromes, auch ohne Thermoregulator, eine sehr gute Konstanz der Temperatur zu erhalten.

Der Thermostat wurde auf einem passenden hölzernen Gestell montiert, einfach in ein Interferrikum von 60 mm Länge und 90 mm Diameter des obenerwähnten großen Elektromagnets eingeführt und zwar so, daß die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu den elektrischen Stromlinien in der Zelle und parallel der freien Oberfläche der anisotropen Flüssigkeit verliefen. Die Elektroden derselben befanden sich natürlich im Zentrum des Interferrikums.

Es bedeuten:

F die elektrische Feldstärke zwischen den Elektroden in Volt/cm,

Z die Zeit in Minuten,

t die Temperatur in der Zelle in C-Graden,

H die magnetische Feldstärke in Gauß,

$\kappa$  die Leitfähigkeit in reziproken Ohm.cm,

$\frac{d\kappa}{dz}$  die Zunahme der Leitfähigkeit pro Minute,

a das Verhältnis zwischen den Werten von  $\frac{d\kappa}{dz}$  mit und ohne Magnetfeld.

# Zusatz: Pyrogallol.

F	Z	t	H	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{d \kappa}{d z} \cdot 10^{11}$	a
4,0	0	140,7	0	0,1772	4,4	0,61
	9	”	”	0,1818		
	15	”	”	0,1836		
	25	”	”	0,1882		
	33	”	4500	—		
	36	”	”	0,1845	2,7	
	45	”	”	0,1876		
	55	”	”	0,1891		
	70	”	”	0,1940		
	86	”	”	0,1981		

# Zusatz: Pikrinsäure.

1,0	0	143,5	0	0,397	1,5	0,53	
	20	"	"	0,401			
	44	"	"	0,404			
	60	"	"	0,406			
	62	"	9000	—			
	81	"	"	0,401	0,8		
	104	"	"	0,402			
	118	143,6	"	0,404			
	120	"	0	0,413			
	195	"	"	0,421			1,3
219	"	"	0,425				
222	"	3500	—				
225	"	"	0,415				
268	"	"	0,420	1,1			
276	"	"	0,421				
295	"	"	0,423				
0	143,8	0	0,609		2,9		
18	143,9	"	0,613				
34	"	"	0,619				
45	"	"	0,621				
120	"	"	0,646				
1,0	153	144,0	"	0,653	1,6	0,55	
	156	143,9	7200	—			
	159	"	"	0,641			
	176	"	"	0,642			
	192	144,0	"	0,647			
	219	143,9	"	0,650	2,4		
	232	"	"	0,653			
	235	"	0	—			
	238	"	"	0,670			
	262	143,8	"	0,680			
1,0	289	"	"	0,682	3,7	0,67	
	0	149,6	5000	0,521			
	10	"	"	0,525			
	38	"	"	0,535			
	42	"	0	—			
	44	"	"	0,546	5,0		0,74
	66	"	"	0,557			
	0	149,6	0	0,561			
	76	"	"	0,595			
	80	"	5000	—			
1,0	82	"	"	0,580	2,7	0,60	
	97	"	"	0,584			
	112	"	"	0,588			

Sämtliche Versuchsreihen mit Ausnahme der letzten beziehen sich auf den anisotropen Zustand. Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß die relative Beeinflussung der Reaktionsgeschwindig-

<sup>3)</sup> Koll. Zeitschr. 20, 73 (1917).

## Zusatz: Pikrinsäure.

F	Z	t	H	$\kappa \cdot 10^7$	$\frac{d\kappa}{dz} \cdot 10^{11}$	a	
1,0	0	156,5	0	0,715	11,6		
	5	"	"	0,721			
	80	"	"	0,808			
	83	"	500	—			
	84	"	"	0,802			
	94	"	"	0,811	10,7	0,92	
	129	"	"	0,850			
	0	156,5	500	0,850			
	23	"	"	0,874			
	25	"	0	—			
1,0	27	"	"	0,904	10,4		
	62	"	"	0,947			
	0	161,5	0	1,464			
	28	161,4	"	1,505			
	45	161,5	"	1,535			
0,5	47	"	5000	—	15,8		
	48	"	"	1,519			
	64	"	"	1,541			
	76	"	"	1,559			
	80	"	"	1,561			
	81	161,5	0	1,580	13,2	0,83	
	152	161,4	"	1,720			
	175	"	"	1,760			
	177	"	5000	—			
	179	"	"	1,750			
	0,2	191	"	"	1,765	12,5	0,72
		0	165,1	0	2,84		
		8	"	"	2,88		
		16	"	"	2,95		
		20	"	5000	—		
		22	"	"	2,99	61,2	
		28	"	"	3,02		
		36	"	"	3,08		

t	H	a <sub>beob.</sub>	a <sub>ber.</sub>
140,7	9000 bis 3500	0,61	0,62
143,7	"	0,63	—
149,6	"	0,67	0,65
156,5	500	0,88	0,87
161,5	9000 bis 3500	0,74	0,72
165,1	"	1,05	1,00

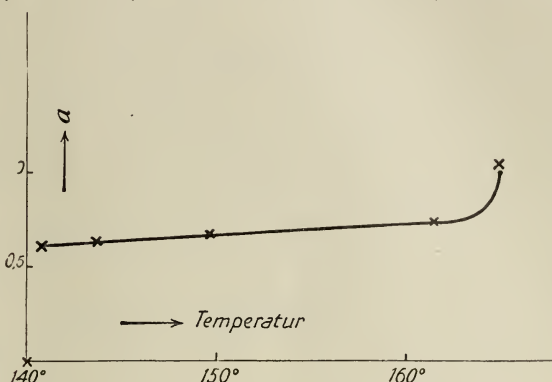


Fig. 2

In Fig. 2 stellen die Kreuze die beobachteten, die Kurve die berechneten Werte dar.

Der Wert für  $t = 143,7$  ist deshalb als Bezugzahl gewählt worden, weil bei dieser Temperatur mehrere Bestimmungen ausgeführt wurden.

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten ist überraschend gut, noch enger, als es in Betracht der recht weiten Fehlergrenzen zu erwarten wäre. Es scheint also, daß die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Magnetfeld eine Folge der geordneten Anisotropie und dieser proportional ist. Dieser Satz braucht natürlich eine Erhärtung durch das Zusammenbringen eines weitaus größeren Beobachtungsmaterials; die oben mitgeteilten Messungen dürften aber als Orientierung auf diesem neuen Gebiete nicht ohne Interesse sein.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*Upsala, April 1917.*

*Chemisches Universitätslaboratorium.*

keit durch das Magnetfeld ( $= a$ ) von der Größe der Reaktionsgeschwindigkeit sowie von der Natur des Zusatzes innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig ist. Zwischen 9000 und 3500 Gauß ist  $a$  unabhängig von der Stärke des Feldes. Bei 500 Gauß ist  $a$  deutlich größer. Die Steigerung der Temperatur bewirkt eine Zunahme von  $a$  bis zum Klärpunkt, wo  $a = 1$  ist.

In nachstehender Tabelle sind die Mittelwerte von  $a_{\text{beob.}}$  nebst  $a_{\text{ber.}}$  für verschiedene Temperaturen und Magnetfelder zusammengestellt. Die Werte  $a_{\text{ber.}}$  sind unter Annahme von Proportionalität zwischen elektrischer Leitfähigkeitsanisotropie und  $a$ , unter Zugrundelegung meiner früheren Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeitsanisotropie, erhalten.



# Farbwechsel und Dispersitätsgrad bei Indikatoren.

Von H. R. Kruyt und J. M. Kolthoff (Utrecht). (Eingegangen am 29. Mai 1917.)

Ueber das Umschlagen der Farbe bei Indikatoren stehen zwei Ansichten einander gegenüber. Wilhelm Ostwald betrachtet die Stoffe als Salze schwacher organischer Säuren resp. organischer Basen und nimmt an, daß die Ionen in Farbe von den ungespaltenen Molekeln verschieden sind. A. Hantzsch dagegen hat aus seinen ausgedehnten Untersuchungen auf diesem Gebiete den Schluß gezogen, daß die Ursache der Farbenänderung nicht dem elektrochemischen Zustande des gelösten Stoffes zuzuschreiben ist, sondern dem Unterschiede in der Molekularkonstitution. J. Stieglitz<sup>1)</sup> hat bereits vor längerer Zeit darauf hingewiesen, daß diese Ansichten sich im allgemeinen nicht ausschließen. Wir kommen darauf am Schlusse dieser Mitteilung zurück.

Wo. Ostwald<sup>2)</sup> hat vor kurzem darauf hingewiesen, daß die Aenderung der Farbe von Indikatorlösungen häufig von einer solchen im Dispersitätsgrad des Indikators begleitet wird. Da er mit H. Ley der Ansicht ist, daß in den obengenannten Theorien eigentlich nur zwei gleichzeitig sich abspielende Vorgänge (Farbenänderung einerseits, Dissoziations- oder Konstitutionsänderung andererseits) in Betracht gezogen werden, daß aber der Kern der Frage, inwiefern diese beiden Erscheinungen als Ursache und Folge zu betrachten sind, unberührt bleibt, so betont er besonders die Aenderung des Dispersitätsgrades und der Farbe, da sowohl die Theorie wie das Experiment über diesen Zusammenhang weiter entwickelt sind. Obwohl er nun den Wert der älteren Theorie nicht in Abrede stellt, legt er der von ihm an fünfzig Indikatoren studierten Aenderung des Dispersitätsgrades eine große Bedeutung bei.

Nachdem der eine von uns im verflossenen Jahre eine Untersuchung über den Einfluß von Neutralsalzen auf den Farbenumschlag der Indikatoren ausgeführt hatte<sup>3)</sup>, lenkte der andere seine Aufmerksamkeit auf die Wo. Ostwald'sche Abhandlung, da es möglich wäre, derselben einen fruchtbaren Ausgangspunkt zu entnehmen, wo eine elektrochemische Erklärung der beobachteten Erscheinungen auf unüberwindliche Hinder-

nisse gestoßen war. Bei unseren Besprechungen erhoben sich so viele Fragen, daß wir den Entschluß faßten, uns durch eigene Beobachtungen über das Problem der Dispersitätsänderung beim Farbenumschlag der Indikatoren zu orientieren. Obwohl Wo. Ostwald neue Untersuchungen über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt hatte, war er so liebenswürdig uns aufzufordern, unsere Ergebnisse dennoch an dieser Stelle mitzuteilen.

Wir haben eine größere Anzahl Lösungen im Spalt-Ultramikroskop untersucht (Objektiv Zeiss D\*, Okular Huygens 3, Weule-Lampe). Betreffs der verwendeten Präparate sei folgendes mitgeteilt:

Dimethylamidoazobenzol, Methylrot und Neutratrot wurden gereinigt, indem man die Stoffe mit heißem, destilliertem Wasser spülte. Nach Absetzen wurde dekantiert und solches zwanzig mal wiederholt. Darauf wurden die Farbstoffe bei nur wenig erhöhter Temperatur getrocknet.

Nitrophenol wurde einige Male aus Wasser umkristallisiert.

Phenolphthalein wurde nach H. N. McCoy<sup>4)</sup> mittelst Methylalkohol gereinigt.

Das Natriumsalz der Kongosäure wurde einige Male aus Alkohol umkristallisiert.

Die übrigen Indikatoren stammten von Dr. Grübler & Co., Leipzig. Nur das Cyanin war von Kahlbaum, Berlin.

In der Tabelle ist ein Teil unserer Ergebnisse zusammengefaßt. Wir benutzten stets Lösungen in destilliertem Wasser; die saure resp. alkalische Farbe wurde erhalten, indem man zu 50 ccm Indikatorlösung einen Tropfen 3,5 n. Salzsäure, bzw. einen Tropfen 3 n. Natronlauge zusetzte, es sei denn, daß das Gegenteil nachdrücklich bemerkt wird. Der Tyndalleffekt wurde beobachtet, indem man ein Becherglas mit der betreffenden Lösung in den Lichtkegel des Ultramikroskopes stellte (vor der Kondensorlinse A A). Ließ sich ein Kegel gut beobachten, der nicht von kleinen, makroskopisch sichtbaren Teilchen stammte, so ist dies mit dem Zeichen + angedeutet. Bei der ultramikroskopischen Beobachtung wurden Fluoreszenz- und Tyndallicht mittelst eines Nikols analysiert. Die Beobachtungen wurden sofort nach dem Darstellen der Lösungen ausgeführt; sie wurden am nächsten

<sup>1)</sup> J. Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1112 (1903).

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **10**, 97 und 132 (1912).

<sup>3)</sup> J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **13**, 284 (1916).

<sup>4)</sup> H. N. McCoy, Amer. Chemic. Journ. **31**, 503 (1903).

Tage wiederholt. Fast die ganze Serie wurde 1916 untersucht, 1917 indes wiederholt. In beiden Serien gelangten wir zu völlig übereinstimmenden Ergebnissen.

Aus der Tabelle ist erstens ersichtlich, daß hier, wie Wo. Ostwald in zahlreichen Fällen konstatieren konnte, der Farbumschlag von einer charakteristischen Aenderung des ultramikroskopischen Bildes begleitet wird. Indes wird man sehen, daß unsere Beobachtungen nicht stets dieselben sind, wie die Wo. Ostwaldschen. Man kann dies der Tatsache zuschreiben, daß die benutzten Präparate nicht völlig gleich waren, der Gegenwart von Neutralsalzen usw. Dabei ist indes folgendes in Betracht zu ziehen: wenn diese kleinen Unterschiede auch großen Einfluß auf das ultramikroskopische Bild ausüben, auf den Farbumschlag der Indikatoren tun sie es nicht. Dies läßt aber sofort Zweifel aufsteigen über den engen Zusammenhang der beiden Erscheinungen, über ihren Zusammenhang als Ursache und Folge. Nur tiefeingreifende Aenderungen im Medium, die hier nicht vorliegen, beeinflussen den Farbumschlag. Bekanntlich ist es ja *conditio sine qua non* für die Brauchbarkeit eines Farbstoffes als Indikator, daß der Farbumschlag in weiten Grenzen unabhängig ist von der Konzentration der vorhandenen Neutralstoffe. Irgend eine Erscheinung, bei der diese Unabhängigkeit fehlt, kann somit schwerlich die Ursache der anderen sein.

Aus der Tabelle läßt sich eine Anzahl anderer Gründe ersehen, die jenen Zweifel stärken. Man würde die zahlreichen Fälle, in denen ein ultramikroskopisches Bild unter allen Verhältnissen fehlt, als Argument gegen Wo. Ostwald's Ansicht nicht rechnen, weil demnach Aenderungen des Dispersitätsgrades innerhalb der amikroskopischen Dimensionen auftreten können. Diese Annahme kann man indes nicht gelten lassen in den Fällen, in denen stets ein typisches Kolloid-Bild wohl auftritt. Und dies ist der Fall bei Neutralrot, sowohl in der verdünnten wässerigen Lösung, als auch in der konzentrierteren, die mittelst einer alkoholischen Lösung dargestellt wurde. Wäre nun die Aenderung des Dispersitätsgrades hier die Ursache der Farbenänderung, so müßte dies sich hier deutlich konstatieren lassen. Indes deutet das Bild in keiner Weise darauf hin. Das nämliche gilt für Cyanin. Auch die Beobachtungen im Dimethylamidoazobenzol stützen die gemachte Voraussetzung in keiner Weise. Zwar liegt ein deutlicher Unterschied

vor zwischen dem Bilde der sauren und der neutralen Lösung bei der konzentrierteren Lösung c, bei den Lösungen a und b aber fehlt dieser Gegensatz völlig, obwohl der makroskopisch beobachtbare Farbumschlag, die typische Eigenschaft der Indikatoren, bei sämtlichen Lösungen der nämliche ist. Auch hier fehlt somit der Grund, einen Zusammenhang zu postulieren. Es liegt nämlich vielmehr auf der Hand, anzunehmen, daß der Farbumschlag in einem intramolekularen Unterschiede seinen Grund findet. Ob man hier dabei auf dem von Wi. Ostwald vertretenen Standpunkt steht oder auf dem von Hantzsch, spielt keine Rolle. Solange man sich unterhalb der Löslichkeitsgrenze sämtlicher vorhandenen Stoffe befindet, spielt alles sich in der wahren Lösung ab. Wird die Löslichkeitsgrenze des am wenigsten löslichen Stoffes überschritten (hier diejenige der freien Base), so tritt diese als kolloiddispersierte Phase auf. Untersucht man dementsprechend das Ultrabild für eine Reihe von Konzentrationen, indem man einer konstanten Wassermenge jedesmal einen Tropfen alkoholischer Lösung zusetzt, so läßt sich der Uebergang des Bildes von b nach c ganz scharf bei einem bestimmten Tropfen konstatieren. Aber diese Lösungen verhalten sich als Indikatoren völlig gleich.

Auch im Falle des Phenolphthaleins ist u. E. der deutlich beobachtbaren Dispersitätsveränderung für die Erklärung des Farbumschlages keine Bedeutung beizumessen. Es tritt ja die beobachtete Dispersitätsänderung nur auf in einem System, das man, der analytischen Praxis entsprechend, aus einigen Tropfen alkoholischer Lösung in Wasser darstellt. Aber weder die rein wässerige noch die alkoholische Lösung zeigen ein derartiges Verhalten. In der letztgenannten Lösung befindet sich das Phenolphthalein zweifelsohne in dem Zustande wahrer molekularer Löslichkeit. Indes ist unter allen diesen verschiedenen Verhältnissen die gewöhnliche Erscheinung des Farbumschlages ganz dieselbe. Die Dispersitätsdifferenzen sind somit gewiß nicht als die Ursachen des Farbumschlages zu betrachten. Ganz dieselben Erfahrungen haben wir mit anderen Phtaleinen und verwandten Verbindungen gemacht.

Neben 1. Fällen, in denen der Farbumschlag völlig parallel mit einer Aenderung der Dispersität verläuft (z. B. Kongo), finden wir 2. Fälle, in denen es nicht möglich ist, einen Schluß zu ziehen, indem alles sich im amikro-



Indikator Konzentration der Lösung	mit Säure			neutral			mit Alkali			Ultramikroskopisches Bild am folgenden Tage		
	Farbe der Lösung	Tyndall- Phänom.	Ultramikr. Bild	Farbe der Lösung	Tyndall- Phänom.	Ultramikr. Bild	Farbe der Lösung	Tyndall- Phänom.	Ultramikr. Bild	mit Säure	neutral	mit Alkali
1. Dimethylamidazo- benzol												
a) gesättigte wässrige Lösung	rosa-rot	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel		ungeändert	
b) 50 ccm Wasser mit einem Tropfen alkoholischer Lösung 2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	"	—	"	"	—	"	"	—	"		"	
c) 50 ccm Wasser mit vier Tropfen alkoholischer Lösung 2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	"	—	"	"	+	schönes differen- ziert. Koll- loidbild	"	+	schönes differen- ziert. Koll- loidbild		"	
2. Methylrot												
a) gesättigte wässrige Lösung	rot	—	kein Licht- kegel	Zwischen- farbe	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel		ungeändert	
b) 50 ccm Wasser mit zehn Tropfen alkoholischer Lösung 2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	"	—	"	"	—	"	"	—	"		"	
3. Methylorange												
a) 50 ccm Wasser mit fünf Tropfen wässriger Lösung 2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	rosa-rot	—	kein Licht- kegel	orange	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel		ungeändert	
b) idem, größere Konz.	"	—	"	"	—	"	"	—	"		"	
4. Helianthin.							alles wie bei Methylorange					
5. Neutralrot												
a) verd. wässrige Lösung	rot	+	rot. Licht- kegel mit gelb-weiß. Teilchen	rot	+	rot. Licht- kegel mit gelb-weiß. Teilchen	gelb	+	Licht- kegel mit gelb-weiß. Teilchen		ungeändert	
b) 50 ccm Wasser mit vier Tropfen alkoholischer Lösung 1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	"	+	id.	"	+	id.	"	+	id.		"	
6. Tropäolin												
a) 50 ccm Wasser mit zwei Tropfen 1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Lösung	rosa-rot	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel		ungeändert	
b) 50 ccm Wasser mit zehn Tropfen 1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Lösung	"	—	"	"	—	"	"	—	"		schwacher Lichtkegel	
c) wässrige Lösung 1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	rot	—	"	"	+	schönes diff. Kollo- idbild	"	+	schönes diff. Kollo- idbild	id.	ungeändert	
7. p. Nitrophenol												
a) 50 ccm Wasser mit zwei Tropfen alkoholischer Lösung 1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	farblos	—	kein Licht- kegel	schwach gelb	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel			
b) 50 ccm Wasserm. 10 Trpf. alkohol. Lösung 1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	"	—	"	"	—	"	"	—	"		ungeändert	

8. Brillantgelb 50 ccm Wasser mit 10 Trpf. wässriger Lösung 1 % . . .	gelb	—	kein Licht- kegel	gelb	—	kein Licht- kegel	rot-braun	—	kein Licht- kegel	schwacher Licht- kegel, Flockung	un- geändert
stark angesäuert . . . . .	grau	+									
9. Rosolsäure 50 ccm Wasser mit 2 Tropfen alkoholischer Lösung 1 % . . .	gelb	schwach	schwach	gelb	Hochkol- loidbild	rot	—	sehr schwacher Licht- kegel	un- geändert		
10. Azolithmin 50 ccm Wasser mit 5 Tropfen wässriger Lösung 1 % . . .	rosa-rot	+	+	violett	Licht- kegel mit Teilchen	blau	+	Lichtk. m. Teilchen Fluores- zenz	un- geändert		
11. Cyanin a) 50 ccm Wasserm. 10 Trpf. alkoholischer Lösung . . .	farblos	+	+	blau	Licht- kegel mit Teilchen	blau	+	Licht- kegel mit Teilchen	un- geändert		
b) idem mit einem Tropfen											
12. Fuchsin a) 50 ccm Wasser m. 1 Trpf. wässriger Lösung 1 %/100 . . .	rot	—	kein Licht- kegel	rot	kein Licht- kegel	rot; entfärbt sich bald	+	Licht- kegel mit Teilchen	Licht- kegel	un- geändert	aus- geflockt
b) 1 % Lösung . . . . .	"	—	"	"	"	id.	+	"	"	"	"
13. Alizarinsulfonsäures Natrium 50 ccm Wasser mit zwei Tropfen Lösung 1 %/10 . . .	gelb	schwach	schwach	braungelb	schwach Licht- kegel	rot	schwach	schwach Licht- kegel	un- geändert		
stark alkalisch . . . . .						lila	+	rot-violet- ter Licht- kegel	"		
14. Jodeosin 50 ccm Wasser mit fünf Tropfen Lösung 1 %/100 . . .	gelb-rosa	+	+	rosa-rot	Fluores- zenzkegel	rosa-rot	+	Fluores- zenzkegel	un- geändert		
15. Phenolphthalein a) gesättigte wässrige Lösung . . . . .	farblos	—	kein Licht- kegel	farblos	kein Licht- kegel	rot	—	kein Licht- kegel	un- geändert		
b) starke alkoholische Lösung . . . . .	"	—	"	"	"	"	—	"	"		
c) 50 ccm Wasser m. 1 Trpf. alkohol. Lösung 1 %/10 . . .	"	+	+	"	differen- ziert. Kol- loidbild	"	—	"	"		
c) stark alkalisch . . . . .						farblos	+	Koll.-Bild			
16. Kongo a) sehr verd. wäss. Lösung	blau- violett	+	+	rot	kein Licht- kegel	rot	—	kein Licht- kegel	un- geändert		
b) konzentrierte Lösung . . .	blau	+	+	"	"	"	—	"	aus- geflockt	un- geändert	un- geändert

dasselbe Bild, nur schwächer



kopischen Gebiete abspielt (z. B. Methylrot, p-Nitrophenol), 3. andere Fälle, die dem Gedankengange von Wo. Ostwald zu entsprechen scheinen, wo aber das Vorgehen bei Konzentrationsänderungen oder Aenderungen des Mediums einem kausalen Zusammenhange widerspricht (z. B. Dimethylgelb, Tropäolin, Phenolphthalein) und 4. Fälle, in denen der Parallelismus völlig fehlt (z. B. Neutralrot, Cyanin). Dennoch möchten wir den Wert der Abhandlung von Wo. Ostwald keineswegs verneinen. Es ergibt sich nämlich, daß eine Aenderung der Dispersität beim Ueberschreiten des neutralen Punktes sehr häufig eintritt, und es ist ohne Zweifel Wo. Ostwald's Verdienst, darauf hingewiesen zu haben. Daß die Dispersitätsänderung mit der Absorptionsfarbe zusammenhängt, kann ebenfalls nicht bezweifelt werden; die Theorie von Rayleigh, die von Mie u. a., sowohl wie die Untersuchungen von Steubing, The Svedberg u. a., sowie unsere eigenen Erfahrungen haben uns davon überzeugt. Wenn nun auch der Dispersitätsgrad auf die Farbe einen gewissen Einfluß ausübt, so liegen doch keine triftigen Gründe vor, anzunehmen, daß derselbe der bestimmende Faktor für die Farbe der Indikatoren ist. Die neueren, optisch-chemischen Untersuchungen über den Zusammenhang chemischer Konstitution und Farbe, welche sich gewöhnlich mit Lösungen in organischen Solventien befassen, in denen wohl ohne Zweifel molekulare Dispersion vorliegt, liefern uns kräftige Grundlagen für die Annahme, daß ein solcher Zusammenhang tatsächlich existiert. Bei den Indikatoren ist somit gerade in dieser Richtung das Erklärungsprinzip zu suchen. Mit Aenderungen in der Konstitution werden ohne Zweifel solche der elektrolytischen Dissoziation Hand in Hand gehen. Diese Ueberlegung verbindet die von Wi. Ostwald vertretenen Ansichten mit denen von Hantzsch. Indes wird eine Aenderung in der Konstitution eine solche in der Löslichkeit, als spezifische Eigenschaft des sich bildenden Stoffes zur Folge haben; diese Ueberlegung legt ein Band zwischen die genannten Ansichten und denen von Wo. Ostwald. Denn schließlich muß doch die Aenderung des Dispersitätsgrades in sauren,

bzw. neutralen und alkalischen Lösungen eine Ursache haben, die höchstwahrscheinlich in den spezifischen Eigenschaften der Stoffe zu suchen ist. Beim Fuchsin z. B. (um ein klassisches Beispiel zu wählen) tritt das Ultrabild auf, sobald die Karbinolbase in Freiheit gesetzt worden ist. Sie ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich in diesen verdünnten Lösungen und in der anfangs günstigen Umgebung mit stabilisierenden Kationen auch zu Anfang als Kolloid ab. Auch der Dispersitätsgrad kann demnach eine Funktion der molekularen Konstitution sein. Es ist übrigens nicht leicht, einzusehen, wie ein primärer Zusammenhang zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Dispersitätsgrad sich erklären ließe. Wir glauben somit, daß bei dem Umschlag der Indikatoren drei Gesichtspunkte jeder für sich ihren Wert haben, insofern sie drei häufig parallel verlaufende Erscheinungen ins Auge fassen. Als gleichwertige Ursachen für die Farbenänderung glauben wir sie indes nicht auffassen zu dürfen.

#### A n h a n g.

Photochemische Effekte mittelst des Kardiod-mikroskopes beobachtet, sind häufiger beschrieben worden; selten nur beobachtet man dieselben mit dem Spaltmikroskop. Wir sind bei der oben beschriebenen Untersuchung einem besonders schönen Fall begegnet, nämlich bei der neutralen und alkalischen Lösung c des Dimethylamidoazobenzols. Man beobachtet zunächst ein schönes differenziertes Bild, nach einigen Augenblicken wird es dunkel in der Verengung des Lichtkegels (wo die Lichtintensität am größten ist). Dieser dunkle Fleck dehnt sich mit der Zeit aus und bald läßt ein Kegel sich nicht mehr unterscheiden. Bringt man durch Zusammenpressen des Ablaufschlauches der Biltz'schen Küvette noch unbelichtete Flüssigkeit in den Lichtkegel, so regeneriert sich das erste Bild während eines Augenblickes und verschwindet sodann wieder in derselben Art und Weise.

*Utrecht, im Mai 1917.*

*van't Hoff-Laboratorium  
und Pharmazeutisches Laboratorium  
der Universität.*

# Ueber die Adsorption von Schwefelsäure durch Eisenhydroxyd und Bildung kolloiden Schwefels aus Sulfiden.

Von E. Dittler (Wien).

(Eingegangen am 1. Juni 1917.)

Es ist beobachtet und bekannt, daß das Hydrosol des Ferrihydroxyds durch Schwefelsäure koaguliert Schwefelsäure in unbestimmten Verhältnissen adsorbiert. Inwieweit eine derartige Adsorption von Schwefelsäure durch Ferrihydroxyd die Analysenwerte zu beeinflussen vermag, soll nachstehende Notiz zeigen:

Bei der Bestimmung des Schwefels in Pyriten nach G. Lunge wird das Eisen bekanntlich vor der Fällung des Schwefels mit Bariumchlorid entfernt, weil der Niederschlag sich vollständig frei vom Eisen nicht auswaschen läßt. Um das mühsame Auswaschen und nochmalige Lösen des voluminösen Ferrihydroxydniederschlags abzukürzen, wurde nach Abscheidung des Eisens auf 250 ccm aufgefüllt und nach tüchtigem Durchschütteln ein aliquoter Teil zur Ermittlung des Schwefels abpipettiert. Es wurden 14 Analysen an Kiesen aus Kallwang in Steiermark ausgeführt und gefunden:

	I. Ferrihydroxyd nach gründlichem Auswaschen entfernt: Proz. Schwefel	II. Ferrihydroxyd im Kolben abgesetzt und aliquoter Teil abpipettiert: Proz. Schwefel
I	47,21	42,70
II	46,05	42,97
III	45,28	43,55
IV	45,60	43,72
V	46,26	45,48
VI	45,49	44,0
VII	45,46	45,11
VIII	46,96	45,65
IX	43,92	40,85
X	43,24	40,40
XI	46,07	43,08
XII	45,83	42,80
XIII	44,47	44,11
XIV	48,08	46,34

Die Differenz nach der einen und nach der anderen Methode beträgt 0,3—4 Proz.

Das sich absetzende Ferrihydroxyd hält demnach aus der überstehenden Lösung hartnäckig Schwefelsäure<sup>1)</sup> zurück, weshalb das Eisenhydroxyd abfiltriert und gründlich ge-

waschen oder noch besser nochmals gelöst und neuerdings gefällt werden muß.

Die Adsorption der Schwefelsäure wird umsomehr vergrößert, je länger das Gel des Eisenhydroxydes mit der überstehenden Lösung in Berührung bleibt. Die Unterschiede in den Mengen der adsorbierten Schwefelsäure sind darauf zurückzuführen. Es dürfte hierbei zum Teil sicher chemische Bindung zwischen Eisen und Schwefelsäure vorliegen, weil mit steigender Temperatur die Adsorption abnimmt.

Angeschlossen an diese Bemerkung seien noch einige Versuche über Bildung kolloiden Schwefels aus Pyrit und Markasit. Eine eingesandte Pyriterzprobe aus Hüttschlag im Pongau enthielt

0,80 Proz. Cu  
14,38 Proz. Fe  
68,05 Proz. S,

während im Pyrit theoretisch auf 46,63 Proz. Fe nur 53,37 Proz. S kommen. Es liegt ein sehr stark zersetzter Pyrit vor, dessen Schwefel durch Schwefelkohlenstoff zum größten Teil entzogen werden kann. Mit Wasser ausgezogen entsteht eine milchige Flüssigkeit, die, gegen das Licht gehalten, mit rötlicher Farbe irisiert, so daß es sich zweifellos um eine Kolloidbildung handelt.

Bei der Verwitterung von Schwefelkies, Markasit, Magnetkies entsteht durch die Atmosphärien gewöhnlich Eisenvitriol und Schwefelsäure, aber auch Schwefel kann infolge komplizierter Verwitterung entstehen, insbesondere durch die Tätigkeit von Organismen (Schwefelbakterien).

Nach der bekannten Reaktion:



bildet sich Schwefel. Schwierig ist die Herkunft des Schwefelwasserstoffes zu erklären, wenn man wie bei obigen Vorkommen Quellenwirkung und vulkanische Exhalationen auszuschließen genötigt ist.

Es wäre wohl auch denkbar, daß durch die kontinuierliche Einwirkung der Atmosphärien  $\text{FeS}_2$  unter gewissen Bedingungen nicht zu  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert wird, sondern ein langsamer Abbau zu  $\text{FeS}$  und  $\text{S}$  stattfindet.  $\text{FeS}$  oxydiert sich rasch an der feuchten Luft, indem es unter Abscheidung von Schwefel in basisches Ferrisulfat übergeht. Im

<sup>1)</sup> Teilweise unter Bildung von

$$\begin{array}{c} \text{Fe}=\text{SO}_4 \\ \text{O} \\ \text{Fe}=\text{SO}_4 \end{array}$$



Kohlensäurestrom findet diese Bildung nicht statt.

Es wurde versucht, Pyrite und Markasite verschiedener Herkunft einer langsamen Verwitterung unter möglichstem Luftabschluß im Kohlensäurestrom auszusetzen. Hierzu wurde ein Soxhlet-ähnlicher Apparat aus Kupfer benützt, dessen Siebdurchmesser 10 cm betrug; dadurch wurde ermöglicht, eine möglichst große Oberfläche des feinst gemahlten Pulvers der Wirkung des heißen Wasserdampfes zu unterziehen. Die Wassermenge betrug ca. 1 Liter, die Versuchsdauer war ein Monat. Die Temperatur befand sich am Siedepunkt.

1. Pyrit aus Polen (47,99 Proz. S und 48,83 Proz. Fe).

Beim Öffnen des Apparates fand sich im Dialysator Brauneisen gemischt mit etwas Schwefel, im Kolben dagegen eine milchige Flüssigkeit, durchscheinend mit roter Farbe, koagulierbar durch Chlornatrium und erst dann filtrierbar. An der Luft scheidet sich durch Verdunstung Schwefel ab. Wenn man diesen mit Salzsäure und Kaliumchlorat oder rauchender Salpetersäure oxydiert, erhält man Schwefelsäure nahezu frei von Eisen.

Der Schwefelgehalt war 0,02 Proz.

2. Pyrit aus Kallwang, Steiermark (45,93 Proz. S und 46,85 Proz. Fe) ergab 0,016 Proz. S.

3. Markasit aus Pirkenbach, Kärnten (39,54 Proz. S und 38,47 Proz. Fe) ergab 0,097 Proz. S.

4. Markasit aus Littmitz, Böhmen (53,75 Proz. S und 47,69 Proz. Fe) ergab 0,09 Proz. S.

Die Filtrate enthielten neben Schwefel Schwefelsäure, deren Schwefel auch mitbestimmt wurde.

Das Resultat der Versuche steht in Uebereinstimmung mit der zuletzt wieder von E. T. Allen und Mitarbeiter ausgesprochenen Tatsache, daß Markasit leichter löslich ist als der stabilere Pyrit.

Auch im „eisernen Hut“ findet sich manchmal ein Anflug von Schwefelkristallen oder Schwefelmehl; so fand G. Sznepka in der Kupferkies, Magnetkies, Schwefelkies führenden Lagerstätte Cruča bei Lubovija in Serbien auf Hornfels feine Ausblühungen von Schwefel. Hier dürfte aber der Luftsauerstoff mitgewirkt haben.

Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß Schwefel in der Natur lokal auch ohne Organismen-tätigkeit und ohne die immer zur Erklärung herangezogene Schwefelwasserstoffbildung nach dem oben beschriebenen Abbauprozess dann, wenn nur wenig Luft Zutritt, sich bilden kann.

*Mineralogisches Institut der Universität Wien.*

## Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüppo-Cramer (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 19. April 1917.)

### *XLV. Die photophysikalische „Zerstäubung“ der Silberhaloide als Folge der Halogenexplosion.*

Die seit den Anfängen der Daguerreotypie bekannte und besonders bei den jodierten Silberspiegeln so außerordentlich sinnfällige mechanische Zersplitterung infolge der Wirkung strahlender Energie<sup>1)</sup> wurde später in eine Reihe gestellt mit den von Lenard und Wolf, G. Bredig u. a. als direkte Dispersitätserhöhung gedeuteten Vorgängen. Die mechanische Veränderung der Silberhaloide wurde daher, wenn man sie in den modernen Schichten vielfach auch nur rein hypothetisch annahm, in der Folge meist als „Zerstäubung“ bezeichnet und dieser Ausdruck auch vom Verfasser beibehalten.

Schon Schultz-Sellack hielt die mechanische Veränderung insbesondere des Jodsilbers als grundsätzlich von der Halogenabspaltung nicht nur unabhängig, sondern ihr sogar entgegengesetzt, und aus seinen Untersuchungen schien sich auch tatsächlich zu ergeben, daß nicht die Halogenexplosion die Ursache der mechanischen Zersplitterung sein könne.

1915 unterzog H. Nordenson<sup>2)</sup> die gesamten bisher als Zerstäubungen aufgefaßten Vorgänge einer Kritik, die ihn zum Schlusse führte, daß direkte Erhöhungen des Dispersitätsgrades durch strahlende Energie bisher überhaupt noch nicht mit Sicherheit festgestellt seien, daß es sich vielmehr immer um indirekte Folgen einer chemischen Reaktion gehandelt habe.

<sup>1)</sup> Lüppo-Cramer, Das latente Bild (Halle 1911), 2; Koll.-Zeitschr. 6, 7 (1910); 7, 42 (1910); 10, 295 (1912); 11, 74 (1912).

<sup>2)</sup> H. Nordenson, Zeitschr. f. wiss. Phot. 15, 1 (1915).

Diese Feststellungen Nordenson's veranlaßten mich zu einer erneuten Untersuchung der Frage<sup>3)</sup>, ob nicht doch auch bei den Silberhaloiden die Halogenexplosion die indirekte Ursache der Dispersitätsänderung durch strahlende Energie sein könne, zumal andere Hypothesen, wie die Annahme „katalytisch beschleunigter Modifikationsänderungen“ womöglich noch unter Zuhilferufung der berühmten „Subhaloide“ das Kausalitätsbedürfnis kaum besser befriedigen.

Der ursprünglich sehr naheliegenden Auffassung, daß die Halogenexplosion die indirekte Ursache der Dispersitätsveränderungen im Lichte sein könnte, schienen, wie erwähnt, die Untersuchungen Schultz-Sellack's direkt zu widersprechen. Auch die Versuche von H. Scholl<sup>4)</sup> schienen überzeugend darzutun, daß nicht der Jodaustritt indirekt die Ursache der Trübung des Jodsilbers sein kann. Ferner spricht der Umstand, daß gerade Jodsilber die so charakteristischen mechanischen Bilder liefert, während die Erscheinungen bei Brom- und Chlorsilber wenigstens bis jetzt nicht in dieser Prägnanz erhalten worden sind, nicht gerade zugunsten der Annahme, daß die Halogenabspaltung die indirekte Ursache der Erscheinung ist. Denn die Leichtigkeit der Halogenabspaltung nimmt ja von Jod- über Brom- nach Chlorsilber zu, und das Jod ist das am wenigsten flüchtige der Halogene.

Diesen Gründen kann man aber andere entgegenhalten. Eine Hauptwirkung des Jodüberschusses bei den Schultz-Sellack'schen Trübungsbildern besteht, wie in einem früheren Kapitel dieses Zyklus<sup>5)</sup> gezeigt wurde, darin, als intermediäres Lösungsmittel für das Jodsilber eine Reifung zu bewerkstelligen. Da Schultz-Sellack noch nicht erkannte, daß der Prozeß in zwei Phasen verläuft, konnte er die Wirkung des Jodes nur in der bekannten Weise deuten. Die Ueberlegenheit des Jodsilbers über Brom- und Chlorsilber in bezug auf die Zerstäubungsreaktion ist zwar bei den bindemittelfreien, durch Halogenisierung von Silberspiegeln erhaltenen Präparaten vorhanden, doch ist der Umstand, daß es bisher noch nicht gelungen ist, mit Brom- und Chlorsilber ähnliche mechanische Bilder zu erhalten, wie auf den jodierten Spiegeln, kein Beweis dafür, daß hier nicht doch ähnliche Vorgänge bezüglich der ersten dispersitätserhöhenden Phase sich abspielen können, zumal nach Schultz-

Sellack die Kristalle von Brom- und Chlorsilber im Lichte doch auch trübe werden und ihren Glanz verlieren. Es ist nämlich, wenigstens nach meiner Erfahrung, nicht möglich, durch Räucherung von Silberspiegeln mit Brom oder Chlor Halogensilberschichten in der Art zu erhalten, wie bei der Jodierung. In einem früheren Abschnitt<sup>6)</sup> brachte ich einen mikrographischen Beleg darüber bei, daß bei der Behandlung von Silberspiegeln mit Bromdampf gleich relativ große Bromsilberkristalle entstehen, während bei der Jodierung zunächst mikroskopisch noch nicht auflösbare Schichten sich bilden, die nur äußerst langsam durch weitere Jodzufuhr eine Ostwald-Reifung erfahren und dabei (auch ohne Lichtzutritt) trübe werden. Viele andere Erfahrungen gerade auf dem Gebiete der „Zerstäubung“ des Halogensilbers zeigen aber, daß der ursprüngliche Dispersitätsgrad dieser Körper von der größten Bedeutung für die stattfindenden Reaktionen ist und daß scheinbar geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen grundsätzliche Unterschiede zur Folge haben.

Nun zeigt sich aber bei Brom- und Chlorsilber in Form von Gelatineemulsionen ein analoger Antagonismus, wie bei den Schultz-Sellack'schen Befunden an den jodierten Spiegeln, und gerade dieser Umstand gab mir seinerzeit<sup>7)</sup> den ersten Anhalt, die außerordentlich auffallende „Entwicklung des latenten Lichtbildes durch Licht“ auf eine mechanische Spaltung des Halogensilbers zurückzuführen, die, wie bei Schultz-Sellack, durch halogenabsorbierende Agenzien, unter denen das Lichtbild durch Licht „entwickelt“ wurde, verhindert schien. Diese und die entgegengesetzte Reaktion des Bromsilbers unter Bromsalzlösungen und Oxydationsmitteln<sup>8)</sup> ließ sich mit der Annahme einer Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte vollständig in Einklang bringen<sup>9)</sup>.

Aber diese Verhältnisse werden nicht wesentlich dadurch geändert, wenn man die Zerstäubung als erst sekundär durch Halogenabspaltung verursacht ansieht. Der eigentliche Antagonismus in den Reaktionen bei der „Lichtentwicklung“ läßt sich auf rein topographisch differenzierte Vorgänge im Bromsilberkorn

<sup>6)</sup> Koll.-Zeitschr. 16, 151 (1915).

<sup>7)</sup> Lüppo-Cramer, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 13, 93; Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie (Halle 1909), 37.

<sup>8)</sup> Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1909, 245.

<sup>9)</sup> Phot. Korr. 1910, 374.

<sup>3)</sup> Lüppo-Cramer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 15, 125 (1915); 15, 313 (1916).

<sup>4)</sup> H. Scholl, Archiv f. wiss. Phot. 1, 250 (1899).

<sup>5)</sup> Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 16, 150 (1915).



zurückführen. Wenn nämlich ein Bromabsorptionsmittel zugegen ist, das natürlich zunächst nur an der Kornoberfläche wirken kann, so wird auch vor allem nur an der Kornoberfläche Brom abgespalten, während bei Abwesenheit des Bromaufnahmemittels oder gar in Gegenwart eines die Bromabspaltung hindernden Körpers die Bromabspaltung relativ mehr auch im Innern des Kornes erfolgt. Dieses Brom kann aber bei seinem Freiwerden das Korn zersplittern und damit die „innere“ Oberfläche des Teilchens und damit die gesamte Reaktionsfähigkeit vergrößern. Mit diesen topographisch differenzierten Vorgängen lassen sich die zahlreichen am zuletzt angeführten Orte beschriebenen Reaktionen unserem Verständnis näher bringen und die Sachlage wird kaum davon beeinflusst, ob die Zerstäubung primär stattfindet, oder erst eine Folge der Halogenexplosion im Korninnern ist.

Selbst bei der Reaktion der jodierten Silber Spiegel liegen die Verhältnisse nicht wesentlich anders. Zwar ist der Dispersitätsgrad eines guten Silberspiegels und des aus ihm entstehenden Jodsilbers sehr groß, aber trotzdem ist bei den einzelnen Jodsilberteilen natürlich noch zwischen der Oberfläche und dem Innern zu unterscheiden. Geben doch auch die sogen. kornlosen Bromsilberschichten, wie sie für das Lippmann'sche Interferenzfarbenverfahren benutzt werden, die Ammoniak-„Entwicklung“ sehr gut; eine Zersplitterung auch dieser feinen Teilchen durch das Licht erfolgt also noch sehr wohl. Der von Schultz-Sellack so stark betonte Antagonismus zwischen der mechanischen und der chemischen Veränderung des Jodsilbers im Lichte steht also auch nicht im Widerspruch damit, daß doch die Jodabspaltung im Korninnern die erste Ursache der mechanischen Zersplitterung ist.

Man sieht also, daß die Zerstäubungsreaktionen gar nicht wesentlich davon berührt werden, ob die Zerstäubung primär eintritt, oder erst sekundär als eine Folge der Halogenexplosion im Korninnern aufzufassen ist. Mit der letzteren Annahme ergibt sich aber natürlich eine wesentliche Vereinfachung unserer Vorstellung von den Vorgängen. Ja, man kann vielleicht so weit gehen, zu behaupten, daß man eigentlich hätte a priori annehmen können, daß mit der Abspaltung von Halogen innerhalb des Systems eines Halogensilberkornes eine Zersplitterung des Gefüges eintreten muß, die zu den offensichtlichen Dispersitätsveränderungen führt, wie sie der jodierte Silberspiegel so besonders drastisch

zeigt und ohne die man auch die „Entwicklung“ mit Ammoniak und andere Reaktionen wohl nicht so einfach erklären kann.

Es fragt sich nun, ob man auch die bei der Wirkung der Röntgenstrahlen und verwandter Energiearten auftretenden besonderen Erscheinungen als erst sekundär durch die Halogenexplosion veranlaßt ansehen kann.

Die besonders sinnfälligen Reaktionen des Röntgenstrahlenbildes sind folgende. Bestrahlt man bestimmte Bromsilberplatten mit Röntgenstrahlen und legt sie darauf ins Tageslicht, so erscheint nach einiger Zeit das Röntgenbild ohne Anwendung irgend welcher chemischen Agenzien in rötlicher Farbe auf grünlichem oder bläulichem Grunde<sup>10)</sup>. Uebergießt man ein solches durch Licht „entwickeltes“ Röntgenbild mit Chromsäuremischung oder dgl., so bleichen die von den X-Strahlen veränderten Bildstellen aus, während die nur belichteten fast unverändert bleiben. Diese Reaktionen brachten mich seinerzeit zuerst auf die Theorie einer durch die Röntgenstrahlen erfolgten Zersplitterung des Bromsilbers, die sich bei weiteren Untersuchungen auch gut bewährte.

Für die Eigenart der Röntgenstrahlenwirkung ist auch der folgende, zuerst von M. P. Villard angegebene Versuch recht überzeugend. Man bestrahlt eine gewöhnliche hochempfindliche Platte in normaler Weise mit Röntgenstrahlen und dann etwa eine Minute lang mit Tageslicht. Beim darauf folgenden Behandeln mit einem gewöhnlichen Entwickler entsteht ein deutliches positives Röntgenbild<sup>11)</sup>.

Würde nun die offensichtliche Eigenart des Röntgenstrahlenbildes tatsächlich darauf beruhen, daß die Zersplitterung des Bromsilbers hier sehr viel intensiver erfolgt, als durch Licht, so sollte man annehmen, daß auch die ausschließlich auf der Dispersitätserhöhung beruhende „Entwicklung“ mit Ammoniak beim Röntgenstrahlenbilde leichter und durchgreifender stattfindet, vor allem relativ kürzere Expositionen erfordere, als beim gewöhnlichen Lichtbilde.

Dies ist nun aber keineswegs der Fall. Auch erheblich über die Normalexposition hinaus mit Röntgenstrahlen behandelte Platten ergaben mit Ammoniak kein deutliches Reifungsbild, sondern es ist, genau wie beim Lichtbilde auf Platten mittlerer Korngröße, eine außerordentlich starke Ueberexposition erforderlich,

<sup>10)</sup> Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie (Halle 1909), farbiges Titelbild; daselbst auch weitere Literatur.

<sup>11)</sup> Näheres Phot. Korr. 1909, 339.

um ein direktes Reifungsbild mit Ammoniak zu erhalten. Legt man aber die mit Röntgenstrahlen vorbestrahlte Platte darauf unter der Joneskala etwa eine halbe Minute lang ins Tageslicht und setzt sie dann in der bekannten Weise den Ammoniakdämpfen aus, so entsteht ein deutliches Reifungsbild des Röntgenstrahleneindrucks. In Fig. 1 ist ein solches als Duplikatnegativ dargestellt. Um in allen Feldern der Nachbelichtungsskala auch zugleich Röntgenstrahlen- und Lichtwirkung allein zu haben,

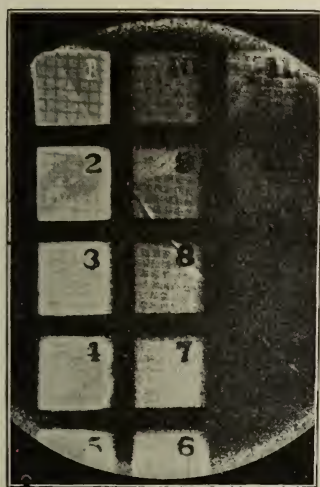


Fig. 1

wurde als Aufnahmeobjekt für die Röntgenbestrahlung ein Kupferdrahtnetz gewählt; außerdem findet man in einigen Feldern noch gleichzeitig die Wiedergabe von Teilen einer Kette. Es ist nicht uninteressant, daß in den Feldern der ersten Skalenreihe der Draht des Netzes positiv, in der zweiten dagegen negativ erscheint. Das Lichtbild für sich allein findet sich mit Ausnahme von Feld 1 dagegen noch im ersten Stadium der Ammoniakentwicklung<sup>12)</sup>.

Fig. 2 zeigt einen Teil des nach Röntgen- und Lichtbestrahlung gewonnenen Reifungsbildes einer anderen Platte im Endstadium nach 15 Stunden im vergrößerten Maßstabe. Die Wiedergabe des Drahtnetzes hell auf dunklerem Grunde um die Felder 2 und 3 herum ist natürlich nicht der Röntgenstrahlenwirkung allein, sondern der gleichzeitigen Wirkung des von der Glasseite der Platte an diesen Stellen reflektierten Lichtes zuzuschreiben.

Die im Verhältnis zu der starken Nachbelichtung geringe Menge an Röntgenstrahlenenergie

hat also doch eine erhebliche Steigerung der Löslichkeit des Bromsilbers zur indirekten Folge.

Wenn man nun auch bei der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf das Bromsilber eine direkte Zerstäubung nicht annehmen will, so kann man zu einem Verständnis der eigenartigen Wirkung dieser und verwandter Energiearten doch auf folgende Weise gelangen.

Auch der Röntgenstrahl wirkt nicht grundsätzlich anders als das Licht auf das Bromsilber; die primäre Wirkung ist immer Halogenabspaltung und Silberkeimbildung. Aber die schon früher bekannten Tatsachen, wie auch das Verhalten des Röntgenbildes gegen die Ammoniakentwicklung

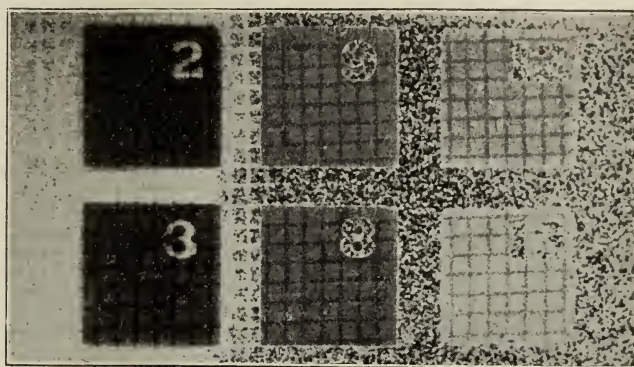


Fig. 2

lassen sich erklären, wenn man die bei der Eigenart der äußerst kurzwelligen und durchdringenden Röntgenstrahlen wohl erlaubte Hypothese aufstellt, daß der Röntgenstrahl im Bromsilber relativ zahlreichere Zersetzungscentren bildet als der Lichtstrahl, daß das Keimsilber also höher dispers ist. Die Gesamtmenge an Silber kann in beiden Fällen gleich sein, aber die topographische Verteilung im Korn eine verschiedene.

Wird nun aber die mit Röntgenstrahlen behandelte Platte dem gewöhnlichen Lichte ausgesetzt, so wirken die zahlreichen ursprünglichen Keime wie in anderen früher beschriebenen Fällen<sup>13)</sup> beschleunigend auf die weitere photochemische Zersetzung des Bromsilbers an diesen Punkten. Es wird daher an den zuerst von den X-Strahlen veränderten Bildstellen eine raschere Bromabspaltung und daher auch eine durchgreifendere Zersplitterung des Kornes erfolgen als an den nur vom Lichte getroffenen Teilchen der Schicht.

<sup>12)</sup> Vgl. Koll.-Zeitschr. 10, 295 (1912).

<sup>13)</sup> Phot. Korr. 1913, 61.



Die vorgetragene Hypothese macht die Annahme einer primären Zerstäubung durch X-Strahlen ebenso entbehrlich wie bei der Lichtwirkung. In beiden Fällen führt erst die Halogenexplosion sekundär zur Aenderung des Dispersitätsgrades. Anstatt der Hypothese von einer besonders starken direkten „mechanischen“ Wirkung der Röntgenstrahlen auf das Bromsilber wird aber die Annahme nötig, daß die X-Strahlen das erste Keimsilber in höherer disperser Form abscheiden als der Lichtstrahl. Für die Berechtigung dieser neuen Hypothese sprechen aber

alle Tatsachen, die früher zur Annahme einer direkten Zerstäubung führten, vor allem auch die starke optische Sensibilisierung durch die Röntgenstrahlen<sup>14)</sup>, die auf kaum etwas anderem beruhen kann als darauf, daß das bei der Röntgenbestrahlung gebildete Silber einen höheren Dispersitätsgrad besitzt als das bei der gewöhnlichen Belichtung entstehende.

(Wissenschaftl. Laboratorium der  
Dr. C. Schleußner A. G. in Frankfurt a. M.)

<sup>14)</sup> Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, 339.

## Literatur - Uebersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat.

### I. Allgemeine Kapillarphysik.

- Bakker, G., Die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes und die Theorie der Kapillarschicht. (Zeitschr. f. physik. Chem. **91**, 641, 1916.)
- Born, M., u. F. Stumpf, Ueber anisotrope Flüssigkeiten. 2. Mitteilung. Die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes senkrecht zur optischen Achse. (SB. d. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1916, 1043.)
- Christiansen, C., Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten [Balloelektrizität]. (Ann. d. Physik [4] **51**, 530, 1916.)
- Debye, P., u. P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II. (Gött. Nachr. 1916, 16.)
- Gaubert, P., Ueber kristalline Flüssigkeiten aus verdunstender Lösung. (Compt. rend. **163**, 392, 1916.)
- Grangean, F., Ueber die Orientierung doppelbrechender Flüssigkeiten auf Kristallen. (Compt. rend. **163**, 394, 1916.)
- Jaeger, F. M., u. J. Kahn, Untersuchungen über den Temperaturkoeffizienten der molekularen freien Oberflächenenergie von Flüssigkeiten zwischen — 80 und 1650°. XV, XVI und XVII. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. Natk. Afd. **24**, 284; **25**, 301 u. 308, 1916.)
- Kutter, V., Die Anwendung von Wirbelringen zur Bestimmung von Oberflächenspannungen. (Physik. Zeitschr. **17**, 573, 1916.)
- Lehmann, O., Die Störung der Struktur homogener tropfbarflüssiger Kristalle durch Verdrillung. (Ann. d. Phys. [4] **51**, 353, 1916.)
- Mohr, F. W., Die Absorption von Radiumemanation durch Kokosnußkohle. (Diss. Frankfurt a. M. 1916.)
- Pogany, B., Ueber die Dispersion und Absorption dünner Metallschichten. (Physik. Zeitschr. **17**, 251, 1916.)
- Rietz, H., Ueber Seifenblasen und ihren elektrischen Leitungswiderstand. (SB. Fysiska Sällskapet, Stockholm 24. März 1916; Chem.-Ztg. 1917, 201.)
- Robinson, J., Der photoelektrische Effekt bei dünnen Platinschichten. (Philos. Mag. [6] **32**, 421, 1916.)
- Snethlage, A., Ueber die Brown'sche Bewegung in Gasen. (Versl. K. Akad. van Wet. **24**, 1539, 1916.)
- Valentiner, S., Zur Gasadsorption der Holzkohle. (Elster-Geitel-Festschrift 1915, 284.)

- Waals jun., J. D. van der, u. A. Snethlage, Ueber die Theorie der Brown'schen Bewegung. (Versl. K. Akad. van Wet. **24**, 1272, 1916.)
- Weber, S., u. E. Oosterhuis, Ueber den elektrischen Widerstand dünner Metallschichten. (Versl. K. Akad. van Wet. **25**, 606, 1916.)
- Wood, R. W., Die Kondensation und Reflexion von Gasmolekülen. (Philos. Mag. [6] **32**, 364, 1916.)
- Zenneck, J., Demonstration und Photographie von Strömungen im Innern von Flüssigkeiten. (Ber. d. Deutsch. physik. Ges. **16**, 695, 1914.)
- Zerner, F., Ueber die Frage der Elektrizitätsladungen, welche die der Elektronen unterschreiten. Entgegnung auf die Antwort des Herrn Harvey Fletcher Physik. Zeitschr. **16**, 316 [1915]. (Physik. Zeitschr. **17**, 165, 1916.)
- Zernike, F., Ueber die Schwarmbildung der Moleküle im kritischen Zustand und die dadurch verursachte Extinktion des Lichtes. (Versl. K. Akad. van Wet. **24**, 1567, 1915.)

### II. Allgemeine Kapillarchemie.

- Baudisch, O., u. F. Klaus, Ueber innere Metallkomplexsalze. Notiz zur Kenntnis der Beizenfarbstoffe. Ueber Nitroso-arylhydroxylamine. VII. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **50**, 330, 1917.)
- Baur, E., u. S. Kronmann, Ueber die Ionenadsorptionspotentiale. (Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 81, 1916.)
- Bordier, H., Einwirkung des Lichtes auf das Jod und die Jodstärke in wässriger Flüssigkeit. (Compt. rend. **163**, 205.)
- Einwirkung der X-Strahlen auf das Jod und die Jodstärke in wässriger Flüssigkeit. (Compt. rend. **163**, 291, 1916.)
- Clayton, W., Die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in wässriger Lösung durch Wärme. (Chem. News **112**, 309, 320, 1915.)
- Dauzère, C., Ueber die Bildung eines Zellgewebes während der Kristallisation. (Compt. rend. **162**, 597.)
- Davis, H. S., Uebersättigte Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1116.)
- Ehrlich, F., Die Pektinstoffe, ihre Konstitution und Bedeutung. (Chem.-Ztg. 1917, 197.)

- Emmery, W. O., u. S. Palkin, Untersuchungen über organische Perjodide. Teil II. Perjodide des Antipyrins, Joantipyrins und Pyrimidons. (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2166, 1916.)
- Guitteau, L., Einwirkung von Schwefel auf Baryt in Gegenwart von Wasser. (Compt. rend. **163**, 390, 1916.)
- Herz, W., Molekeldurchmesser und Löslichkeit. (Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 23, 1917.)
- Hevesy, G. v., Ueber die Größe und Beweglichkeit der Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten. I und II. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **11**, 419, 1914; **13**, 271, 1916.)
- Ismailski, W., Ueber die Beziehung zwischen Absorption und Konstitution. II. Chromoisomerie und Chromotropie bei Säureadditionsprodukten der Aldamine. (Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1626, 1915.)
- Kehrmann, F., u. K. Stahrfoß, Ueber die sogenannte Chromoisomerie der Salze des Methylphenylakridiniums. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **50**, 24, 1917.)
- Kobert, R., Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. (Ferd. Enke, Stuttgart 1916.)
- Köhler, F., Ueber die Chromate des Silbers und die Mischkristalle mit Nitraten. (Zeitschr. f. anorg. Chem. **96**, 207, 1916.)
- Kolthoff, J. M., Ein chemisches Paradoxon. (Chem. Weekbl. **13**, 1016.)
- Einfluß von Neutralsalzen auf die Dissoziationskonstante von Wasser. (Chem. Weekbl. **13**, 1150, 1916.)
- Kornfeld, Frl. Dr., Der Basenaustausch im Permutit. (R. 23. Hauptvers. d. Deutsch. Bunsen-Ges. f. angew. Chem. zu Berlin 20. u. 21. Dez. 1916; Chem.-Ztg. 1917, 34.)
- Krauskopf, F. C., u. G. Ritter, Ueber die Färbungen, die von Resorzinol in Lösungen gewisser Salze erzeugt werden; Anwendung der Färbung zum Nachweis von Resorzinol in Gegenwart anderer Phenole. (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2182, 1916.)
- Krüger, F., Ueber die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen von der Natur des Lösungsmittels. (Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 445, 1916.)
- Kruyt, H. R., Strömungsströme in Elektrolytlösungen. (Versl. K. Akad. van Wet. **23**, 252, 1914.)
- Langmuir, J., Die Konstitution und die fundamentalen Eigenschaften der festen und flüssigen Körper. (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221, 1916.)
- Lemoine, G., Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium. I. Allgemeine Betrachtungen; Versuche mit Quecksilber. (Compt. rend. **162**, 580.)
- Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium. II. Versuche mit Platin. (Compt. rend. **162**, 657.)
- Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium. III. Versuche mit Oxyden. (Compt. rend. **162**, 702.)
- Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium. IV. Versuche mit Kohle; Schlußfolgerungen. (Compt. rend. **162**, 725.)
- Lorenz, R., u. J. Posen, Beiträge zur Atomistik. Nr. 8 u. 9. Raumerfüllung und Beweglichkeit komplexer anorganischer Ionen. (Zeitschr. f. anorg. Chem. **96**, 217, 231.)
- Marden, J. W., u. M. V. Dover, Die Löslichkeiten gewisser Substanzen in gemischten, nicht wässrigen Lösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1235, 1916.)
- Pfeiffer, P., Farbige organische Molekülverbindungen. (Liebig's Ann. **412**, 253, 1916.)
- Reychler, A., Adsorptions-Phänomene. (H. Lamer-tin, Brüssel 1916.)
- Beiträge zum Studium der Lösungen. I, II, III. (H. Lamertin, Brüssel 1916/17.)
- Rodt, V., Aufklärungen zur Eisentrisulfidfrage und zur Entstehung des amorphen Eisenbisulfids. (Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, 422, 1916.)
- Schäffer, J. D. R., u. F. E. C. Scheffer, Ueber die Diffusion in Lösungen. I. (Versl. K. Akad. van Wet. **25**, 67, 1916.)
- Seidel, F., Studien über Berlinergrün. (Diss., Dresden 1916.)
- Shibata, Y., Untersuchungen über die Absorptionsspektren der komplexen Metallamine. Die Absorptionsspektren der wässrigen Lösungen komplexer Kobaltamine und ihre chemische Konstitution. (Journ. Coll. Sc. Tokio **37**, 1 1915.)
- Stanisch, Th., Berlinerblau und Turnbullsblau. (Diss., Stuttgart 1916.)
- Villiers, A., Molekulare Umwandlungen der Niederschläge. (Ann. Chim. [9] **5**, 109, 1916.)
- Weiser, H. B., Der physikalische Charakter von gefällttem Bleimolybdat und seine Wichtigkeit bei der Bestimmung von Molybdän und Blei. (Journ. physical Chem. **20**, 640, 1916.)

### III. Allgemeine Kolloidchemie (Theoretisches, Zusammenfassungen, Systematik, Geschichtliches usw.).

- Kindschler, E., Die Fortschritte der Kolloidchemie. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chem. **12**, 111, 1916.)
- Wilson, J. A., Theorie der Kolloide. (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1982, 1916.)

### IV. Spezielle experimentelle Kolloidchemie.

- Aten, A. H. W., Ueber kathodische Zerstäubung bei Elektrolyse. (Versl. K. Akad. van Wet. **24**, 1187, 1916.)
- Bingham, E. C., Eine Untersuchung über die Gesetze des plastischen Fließens. (Bull. Bur. Stand. **278**, 310, 1916.)
- Bordier, H., u. G. Roy, Ueber das kolloide Jod. (Compt. rend. **163**, 567, 1916.)
- Delpy, S., Ueber einige kolloide Eigenschaften der Zellulose und einige ihrer Abkömmlinge. (Diss., Braunschweig 1916.)
- Gillett, H. W., Emulsionen und Suspensionen aus geschmolzenen Metallen. (Journ. physik. Chem. **20**, 729, 1916.)
- Hatschek, E., Die Viskosität und Hydratation von kolloiden Lösungen. (Biochem. Journ. **10**, 325, 1916.)
- Hekma, E., Ueber das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Fragen der Biologie und Kolloidchemie. (Mit besonderer Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems.) X. Ueber die zweierlei Fibrinsole in ihrer Beziehung zu der Lehre von den kolloiden Lösungen. (Biochem. Zeitschr. **77**, 249, 1916.)
- Ueber das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Fragen der Biologie und Kolloidchemie. (Mit besonderer Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems.) XI. Näheres über die dreierlei Fibrin-gele. (Biochem. Zeitschr. **77**, 256, 1916.)



- Hekma, E., Ueber das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Fragen der Biologie und Kolloidchemie. (Mit besonderer Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems.) XII. Ueber die mizellarkristallinische Beschaffenheit des Fibrins. (Biochem. Zeitschr. 77, 273, 1916.)
- Holde, D., Ueber Graphitoleosole. 1. Mitteilung. (R. 23. Hauptvers. d. Deutsch. Bunsen-Ges. f. angew. physik. Chem. zu Berlin 20. u. 21. Dez. 1916; Chem.-Ztg. 1917, 32.)
- Holmes, H. N., u. R. E. Rindfuß, Die kolloiden Arsenate und Phosphate des Eisens. (Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1970, 1916.)
- Kolthoff, J. M., Die Wirkung von Neutralsalzen auf Indikatoren. (Chem. Weekbl. 13, 284.)
- Kruyt, H. R., Elektrische Ladung und Grenzwert bei Kolloiden. (Versl. K. Akad. van Wet. 23, 260, 1914.)
- Nair, J. B. Mc, Faktoren, welche die Konsistenz von Pektin-Gelen bestimmen. (Journ. of physik. Chem. 20, 633, 1916.)
- Neidle, M., u. J. Barab, Studien über Dialyse. I. Die Dialyse einer kolloiden Lösung von Chromoxydhydrat in Chromchlorid. (Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1961, 1916.)
- Ostwald, Wo., Die Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse. (Biochem. Zeitschr. 77, 329, 1916.)
- Pogany, B., Eine Bemerkung zu der Farbe kolloider Goldlösungen. (Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 18, 298, 1916.)
- Reinders, W., Doppelbrechende kolloide Lösungen. (Versl. K. Akad. van Wet. 25, 25, 1916.)
- u. L. Hamburger, Ultramikroskopische Untersuchung sehr dünner Metall- und Salzniederschläge, die man durch Eindampfen im hohen Vakuum erhält. (SB. Koninkl. Akad. van Wet. te Amsterdam 28. Okt. 1916; Chem.-Ztg. 1917, 308.)
- Robertson, T. B., u. K. Miyake, Der Einfluß von Alkalisalzen und Salzen alkalischer Erden auf den Verlauf der Lösung des Kaseins in Natriumhydroxyd. (Journ. of Biol. Chem. 25, 351, 1916.)
- Ryd, S., Ueber das Verhalten des Kaseins zu Kochsalzlösungen geringer Konzentrationen. (Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 19, 1917.)
- Schryver, S. B., u. M. Hewlett, Untersuchungen über die Erscheinungen der Flockungsbildungen. Teil IV. Die zweiphasische oxydierende Wirkung von Salzen auf das Cholatgel. (Proc. Roy. Soc. London [B] 89, 361, 1916.)
- Smoluchowski, M. v., Drei Vorträge über Diffusion, Brown'sche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. (Physik. Zeitschr. 17, 557, 585, 1916.)
- Ufer, J. G., Ueber kolloides Eisenoxyd. (Diss., Dresden 1916.)
- Zsigmondy, R., Ueber Koagulation. (R. Hauptvers. d. Deutsch. Bunsen-Ges. f. angew. physik. Chem. z. Berlin 20. u. 21. Dez. 1916; Chem.-Ztg. 1917, 11.)
- aus Gemischen, die Suspensions- oder Emulsionskolloide, echte Kolloide, Ionen oder gelöste Körper enthalten. D. R. P. 291672 vom 3. März 1914. (R. Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 25, 1917.)
- Frerichs, G., Zur Prüfung der Gelatine auf schwefelige Säure. (Apoth.-Ztg. 31, 223.)
- Horváth, B. v., Ueber die quantitative Bestimmung der Kieselsäure auf Böden. (Zeitschr. f. analyt. Chem. 55, 513.)
- Joachimoglu, G., Ueber das Adsorptionsvermögen der Tierkohle und seine Bestimmung. (Biochem. Zeitschr. 77, 11, 1916.)
- Lenk, E., Schnellmethoden zur quantitativen Bestimmung von Eiweiß und Zucker im Harn. (Zeitschr. f. angew. Chem. 30 (I), 45, 1917.)
- Lewis, W. K., Die Prinzipien der Gegenstromextraktion. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 825, 1916.)
- Sacher, J. F., Seife als Indikator bei maßanalytischen Bestimmungen. (Seifenfabrikant 36, 289.)
- Striegel, A., Quantitative Trennung von Leim- und Eiweißstoffen. (Chem.-Ztg. 1917, 313.)
- Wallis, T. E., Quantitative Mikroskopie. (The Analyst 41, 357, 1916.)

## VII. Mineralogie und Agrikulturchemie.

- Alway, F. J., u. V. L. Clark, Verwendung zweier indirekter Verfahren zur Bestimmung des hygroskopischen Koeffizienten von Böden. (Journ. of Agric. Research 7, 345, 1916.)
- Blanck, E., Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie [Juli 1915 bis Juli 1916]. (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Chem. 12, 162.)
- Ehrenberg, P., Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie im Jahre 1915. (Chem.-Ztg. 1916, 1029.)
- Rae, W. N., Eine Induktionszeit bei der Entwässerung einiger kristallisierter Hydrate. (Journ. Chem. Soc. London 169, 1229, 1916.)
- Rinne, F., Beiträge zur Kenntnis des Feinbaues der Kristalle. (Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläontologie 11, 47, 1916.)
- Schroeder, J., Die Löslichkeit von Leuzit in schwefeliger Säure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 779, 1916.)
- Sharp, L. T., u. D. R. Hoagland, Säure und Adsorption in Böden, gemessen durch die Wasserstoffelektrode. (Journ. of Agric. Res. 7, 123, 1916.)
- Zyl, J. P. van, Ueber die Bodenlösung: ihre Gewinnung, Zusammensetzung und Anwendung bei der Schlammalyse. (Journ. f. Landw. 64, 201, 1916.)

## VIII. Biochemie und Physiologie.

- Abderhalden, E., u. A. Fodor, Forschungen über Fermentwirkung. I. Mitteilung. Studien über den fermentativen Abbau von Polypeptiden. (Fermentforschung 1, 533, 1916.)
- Bataillon, E., Neue Untersuchungen über die Befruchtungsmembran bei den Amphibieneiern. (Compt. rend. 162, 443.)
- Baur, E., Physikalische Chemie der Muskeltätigkeit. (Jahrsch. Naturforsch. Ges. Zürich 1916, 215.)
- Bayliss, W. M., Methoden zur Hebung niedrigen arteriellen Druckes. (Proc. Roy. Soc. London [Ser. B] 89, 380, 1916.)
- Prinzipien der allgemeinen Physiologie. (Journ. Physic. Chemistry 20, 809, 1916.)

## V. Methoden, Apparate, Analyse.

- Dreyer, G., u. A. D. Gardner, Eine allgemeine Methode zur Bestimmung der verhältnismäßigen Trübung oder Opakheit von flüssigen Suspensionen mit Einschluß von Bakterienemulsionen. (Biochem. Journ. 10, 399, 1916.)
- Elektro-Osmose, A.-G. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Frankfurt a. M., Elektroosmotische Verfahren. Verfahren zur Trennung von Komponenten

- Bethe, A., Kapillarchemische (kapillarelektische) Vorgänge als Grundlage einer allgemeinen Erregungstheorie. (Pflüger's Arch. **163**, 147, 1916.)
- Gewebespermeabilität und H-Ionenkonzentration. (Wien. med. Wochenschr. **66**, 499, 1916.)
- Crozier, W. J., Das Eindringen von Säuren in lebende Zellen. (Journ. of Biol. Chem. **24**, 255, 1916.)
- Hasselbach, K. A., Die Berechnung der Wasserstoffzahl des Blutes aus der freien und gebundenen Kohlensäure desselben, und die Sauerstoffbindung des Blutes als Funktion der Wasserstoffzahl. (Biochem. Zeitschr. **78**, 112, 1916.)
- Hollande, A. Ch., Antikoagulationsvermögen der Anilinfarbsäuren gegen Albuminoidstoffe. (SB. Akad. des Sciences 19. Juni 1916; Chem.-Ztg. 1916, 1053.)
- Janney, N. W., Die quantitative Bestimmung des Gesamteiweißes und der nichtweißartigen Substanzen des Muskels. Verbesserte Technik. (Journ. of Biol. Chem. **25**, 177.)
- Jörgensen, J., u. F. Kidd, Einige photochemische Versuche mit reinem Chlorophyll und ihre Beziehung zu den Theorien der Kohlenstoffassimilation. (Proc. Royal Soc. London [Serie B] **89**, 342, 1916.)
- Kremann, R., u. N. Schniderschitsch, Ueber die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophylllösungen. (SB. Akad. d. Wiss. Wien 15. Juni 1916; Chem.-Ztg. 1917, 65.)
- Lillie, R. S., Vermehrung der Durchlässigkeit für Wasser im Gefolge normaler und künstlicher Aktivierung bei Seeigeleiern. (Amer. Journ. Physiol. **40**, 249.)
- Lloyd, D. J., Die Beziehungen des ausgeschnittenen Muskels zu Säuren, Salzen und Basen. (Proc. Roy. Soc. London [Serie B] **89**, 277, 1916.)
- Nakashima, K., Zur Frage der Resorption des Fettes im Dick- und Mastdarm. (Pflüger's Arch. **158**, 288, 1914.)
- Odén, S., Zur Frage der Azidität der Zellmembranen. (Ber. d. Deutsch. bot. Ges. **34**, 648, 1916.)
- Puchner, H., Das vorzeitige „Aufschießen“ von Wurzelgewächsen und Gemüsepflanzen. (Jahresbericht der Vereinigung für angew. Botanik **14**, 108, 1916.)
- Resch, A., Kataphorethische Versuche mit Thrombin und Fibrinogen. (Biochem. Zeitschr. **78**, 297, 1917.)
- Schulemann, W., Bemerkungen zu der Arbeit von S. Skraup: Ueber Vitalfärbung usw. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **50**, 402, 1917.)
- Somogyi, R., Ueber den Einfluß von Katalysatoren (Alkaloiden und Farbstoffen usw.) auf die Hefegärung. (Intern. Zeitschr. f. Biol. **2**, 416.)
- Ueber Adsorption von Narkoticis an Gelen. (Intern. Zeitschr. f. Biol. **2**, 412.)
- Wacker, L., Die Kohlensäure des Muskels und ihre Beziehungen zur Entstehung und Lösung der Totenstarre. (Pflüger's Arch. **165**, 452.)
- Weber, F., u. G. Weber, Die Temperaturabhängigkeit der Plasmaviskosität. (Ber. d. Deutsch. bot. Ges. **34**, 836, 1916.)
- Wieland, H., u. H. Sorge, Untersuchungen über die Gallensäuren. II. Mitteilung. Zur Kenntnis der Choleinsäure. (Zeitschr. f. physiol. Chem. **97**, 1, 1916.)
- Wiener, A., Beitrag zum mikrochemischen Nachweis des Eisens in der Pflanze, insbesondere des „maskierten“. (Biochem. Zeitschr. **77**, 27, 1916.)

- Winterstein, H., Die Untersuchung der osmotischen und kolloiden Eigenschaften tierischer Gewebe. (Wien. med. Wochenschr. Nr. 14, 554, 1916.)
- Zur Theorie der Narkose. (Deutsch. med. Wochenschrift **42**, 347, 1916.)

### IX. Medizin und Pharmakologie.

- Bräutigam, F., Stillung einer schweren Magenblutung mittelst Koagulen. (Münch. med. Wochenschrift **63**, 1656, 1916.)
- Bruck, C., Eine serochemische Reaktion bei Syphilis. (Münch. med. Wochenschr. **64**, 25.)
- Cholewa, J., Ueber die Anwendung von Dispargen bei Erysipel. (Deutsch. med. Wochenschr. **42**, 1540, 1916.)
- Dale, H. H., u. G. St. Walpole, Einige Versuche über Faktoren, die bei der Bildung von Thrombin beteiligt sind. (Biochem. Journ. **10**, 331, 1916.)
- Dufaux, L., Das neue Injektionsmittel zur Gonorrhöbehandlung Choleval in fester, haltbarer (Pulver- und Tabletten-) Form. (Berl. klin. Wochenschr. **53**, 1196, 1916.)
- Fahr, Th., Zur Frage der Nebenwirkungen bei der Pyelographie. (Deutsch. med. Wochenschr. **42**, 137, 1916.)
- Fedeli, A., Ueber Hämolyse durch Metallpulver. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**, 199.)
- Ueber Hämolyse durch kolloide Metalle und durch Serometalle. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**, 199.)
- Fonio, A., Zur Behandlung der hämorrhagischen Diathesen und der Hämophilie durch Koagulen. (Deutsch. med. Wochenschr. **42**, 1344, 1916.)
- Friedberger, E., u. G. Joachimoglu, Ueber die Abhängigkeit der keimtötenden und entwicklungshemmenden Wirkung von der Valenz. [Versuche mit Arsen- und Antimonverbindungen an Bakterien, Protozoen und Hefezellen. (Biochem. Zeitschr. **79**, 135, 1917.)
- Hecht, H., Wassermann'sche Reaktion und Präzipitation. (Zeitschr. f. Immun. **24**, 258, 1915.)
- Huntemüller, Kritische Studien über Morphologie und Züchtung von filtrierbaren Virusarten. (Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **79**, 36, 1916.)
- Klewitz, F., Kollargol bei Endokarditis. (Münch. med. Wochenschr. **63**, 1572, 1916.)
- Lange, C., Die Bedeutung der Salze für die spezifische Agglutination. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie **24** [I], 587, 1916.)
- Loewy, A., u. R. Wolfenstein, Ueber die adstringierende Wirkung von Aluminiumsalzen, insbesondere der ameisensauren Tonerde. (Biochem. Zeitschr. **78**, 97, 1916.)
- Oelze, F. W., Ueber die physikalisch-chemischen Grundlagen der Therapie der Gonorrhöe. I. Die Wirkung kolloider Metalle auf Gonokokkenkulturen. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **18**, 309, 1916.)
- Ouwelken, J., Ueber den Einfluß von Serum auf die Phagozytose von Kohle und Amylum. 2. Mitteilung. Der Einfluß von Serum und Verdünnungen von Serum mit 0,9prozentiger Kochsalzlösung auf die Phagozytose von Amylum. (Pflüger's Arch. **166**, 88, 1916.)
- Palme, H., u. G. Winberg, Ueber Adsorptionerscheinungen bei der Alkaloidextraktion aus Drogen. (Arch. d. Pharm. **254**, 537, 1916.)
- Pfenniger, W., Ueber die Beeinflussbarkeit der Abwehrvorrichtungen des Organismus gegen Infektionskrankheiten mit spezieller Berücksichtigung der Phagozytose. (Diss., Zürich 1917.)



- Sachs, H., Die Bedeutung physikalischer Einflüsse für das biologische Verhalten des Blutserums. (Berl. klin. Wochenschr. **53**, 1381, 1916.)
- u. K. Altmann, Die „Hydrolytät“ des Komplements und ihre Ursachen. (Biochem. Zeitschr. **78**, 46, 1916.)
- Sarason, L., Phenolot, eine kolloide Kresollösung. (Pharmazeut. Ztg. **61**, 758, 1916.)
- Schmidt, P., Studien zur Frage der Entstehung des anaphylaktischen Anfalls. (Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **83**, 89.)
- Komplementablenkung bei hämolytischen Kaninchenimmunsera. (Deutsch. med. Wochenschr. **42**, 1350, 1916.)
- Schulemann, W., Die vitale Färbung mit sauren Farbstoffen in ihrer Bedeutung für Anatomie, Physiologie, Pathologie und Pharmakologie. (Biochem. Zeitschr. **80**, 1, 1917.)
- Skutezky, K., Ueber den Enesolersatz Arsenohyrogol. (Wien. klin. Wochenschr. **29**, 1338, 1916.)
- Tedesko, F., Einfluß reiner Zuckerdiät auf Oedeme bei chronischer Nephritis. (Wien. klin. Wochenschr. **29**, 1463, 1916.)
- Voegtlin, C., Die Bedeutung der Vitamine in Beziehung zur Ernährung in Gesundheit und Krankheit. (Journ. of the Washington Acad. of sciences **6**, 575, 1916.)
- Welker, Wm. H., u. F. H. Falls, Studien über Blutserum. I. Die Bestimmung des nichtkolloiden Stickstoffs. (Journ. of Biol. Chem. **25**, 567, 1916.)

#### X. Technik.

##### b) Metallurgie

- Bauer, O., u. E. Wetzl, Zersetzungserscheinungen an Gußeisen. (Mitt. K. Materialprüf.-Amt Groß-Lichterfelde West **34**, 11, Abt. 4.)
- Benedicks, C., Natürliches und synthetisches Me-teoreisen als Elektrizitätsleiter. (SB. Fysiska Sällskapet Stockholm **30**, Sept. 1916; Chem.-Ztg. 1917, Nr. 37, 268.)
- Czochralski, J., Der Körnungsgrad und die physikalisch-technischen Eigenschaften der Metalle. (Stahl u. Eisen **36**, 863, 1916.)
- Ludwik, P., Ueber die Aenderung der inneren Reibung der Metalle mit der Temperatur. (Zeitschr. f. physik. Chem. **91**, 232, 1916.)
- Nußbaum, J., Einiges über elektrolytische Metallfällung. (Zeitschr. d. Oesterr. Ing.- u. Arch.-Ver. vom 5. Mai 1916.)
- Rawdon, H. S., Aenderungen der Mikrostruktur beim Glühen von Bronze. (Journ. Franklin-Inst. **180**, 607, 1915.)
- Rüst, E., Diffusion von Metallen in festem Zustande (Naturwiss. **4**, 265, 1916.)
- Stotz, R., Beitrag zur Theorie des Temperprozesses. (Stahl u. Eisen **36**, 501.)

##### c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

- Bates, P. H., u. A. A. Klein, Eigenschaften der Kalziumsilikate und Kalziumaluminat des Portlandzementes. (Technol. Paper Nr. 78; Journ. Franklin-Inst. **182**, 398, 1916.)
- Keane, L. A., Estrichgips. (Journ. phys. Chemistry **20**, 701, 1916.)
- Gelbe Ziegel. (Journ. phys. Chemistry **20**, 734, 1916.)

- Reinbold, K., Mittelkornzuschlag bei Betonwerkstücken. (Tonind.-Ztg. 1916, 563.)
- Rudeloff, M., Der Einfluß längeren Naßhaltens auf das spätere Schwinden von Beton beim Erhärten an der Luft. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West **34**, 2.)

##### d) Photographie.

- Formhais, R., Beitrag zur Erklärung der Entstehung des latenten Bildes bei der Belichtung der photographischen Bromsilberplatte. II. (Chem.-Ztg. 1916, 1001.)
- Koch, P. P., u. G. du Prel, Ueber das Korn der photographischen Platte und eine Methode zu seiner Untersuchung. (Physik. Zeitschr. **17**, 536, 1916.)

##### e) Färberei.

- Doelter, C., Natürliches und künstliches Ultramarin. (SB. K. Akad. d. Wiss. Wien **124**, 37; N. Jahrb. f. Mineral. 1916 [II], 24.)
- Ueber die Natur der Mineralfarben. (SB. K. Akad. d. Wiss. Wien **124**, 409; N. Jahrb. f. Mineral. 1916 [II], 10.)
- Gardner, H. A., Mitteilungen über einige physikalische Merkmale von Farbstoffen und Farben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**, 794, 1916.)
- Lake, D. B., Studien über Färben und Reinigen. (Journ. phys. Chemistry **20**, 761, 1916.)
- Moll, F., Zur Theorie und Praxis der Holzfärberei. (Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, 405, 1916.)
- Rachlmann, E., Ueber die Farbstoffe der Malerei in den verschiedenen Kunstperioden nach mikroskopischen Untersuchungen. (Verlag E. A. Seemann, Leipzig 1914.)
- Zänker, W., Der Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen. (Färber-Ztg. **27**, Heft 18 u. 19, 1916.)

##### f) Gerberei.

- Appelius, W., u. R. Schmidt, Die Bestimmung der Basizität von Chromextrakten und Chrombrühen. (Collegium 1916, 161.)
- Lauffmann, R., Nachweis und Unterscheidung der pflanzlichen Gerbstoffe und der Kunstgerbstoffe. (Chem.-Ztg. 1917, 273.)
- Bemerkungen zu Dr. Moeller's Anschauungen über die Natur und Zusammensetzung der pflanzlichen Gerbstoffe. (Ledertechn. Rundschau Nr. 37; Deutsche Gerberztg. F. A. Günther **8**; Collegium 1916, 417.)
- Moeller, W., Humussäure und Gerbsäure, II. (Der Gerber 1916, Nr. 1008 u. 1009; Collegium 1916, 385, 452.)
- Procter, H. R., u. D. Burton, Das Schwellen gelatinöser Gewebe. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 404, 452, 675.)
- Singh, P., Ueber den Fettzusatz zu Gerbextrakten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 208, 1915.)

##### g) Kautschukchemie.

- Dekker, P., Ueber die Bedeutung des sog. „unlöslichen“ Teiles im Rohkautschuk. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid te Delft 1916, Nr. 2, Serie 2, 483.)
- Untersuchungen über konservierten Latex. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 529.)

- Fol, J. G., Ueber den Zusammenhang zwischen Harzgehalt und Viskosität bei Kautschuklösungen. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 321.)
- Eine Bemerkung über die Bedeutung der Viskosität von Kautschuklösungen. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 325.)
  - u. F. C. van Heurn, Der Einfluß der Vulkanisationszeit, der Vulkanisationstemperatur und der zugefügten Schwefelmenge auf die Eigenschaften von vulkanisiertem Gummi. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Ser. 2, 330.)
- Gorter, K., Klebrigkeit des Rohkautschuks. (Gummi-Ztg. 1917, 36.)
- Gottlob, K., Ueber Vulkanisationsbeschleuniger. (Gummi-Ztg. 1917, 35.)
- Hellendoorn, H. J., Ueber den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Viskosität von Kautschuklösungen. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 470.)
- Heurn, F. C. van, Untersuchungen über die Viskosität von Rohkautschuk-Lösungen. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 357.)
- Kann aus Kautschuk mit niedriger Viskositätszahl bei langem Vulkanisieren ein gleichgutes Produkt erhalten werden wie bei Kautschuk mit hoher Viskositätszahl? (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 397.)
  - Ueber den Einfluß der Anwesenheit von Harz auf die Vulkanisierbarkeit von Gummi. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 406.)
  - Das Unter-Vulkanisieren von Kautschuk. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie II, 411.)
  - Ueber die Schwefelmenge, die maximal von Kautschuk gebunden werden kann. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 418.)
  - Beobachtungen über kalte Vulkanisation. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 420.)
  - Einige Beobachtungen über das Quellungsvermögen von rohem und vulkanisiertem Kautschuk. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 442.)
  - Versuche über den Polymerisationsgrad des Kautschuks im Latex. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 446.)
- Iterson jr., G. van, Bemerkungen über das Wesen des Vulkanisationsprozesses. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 155.)
- Lüff, B. D. W., Einige Ausblicke auf die Synthese von Kautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35, 983, 1916.)
- Rossem, A. van, Beitrag zur Kenntnis des Vulkanisationsprozesses. (Gummi-Ztg. 1917, 334; R. nach der in Amsterdam erschienenen Dissertation.)
- Ueber die Depolymerisation von Rohgummi. (Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst usw. 1916, Nr. 2, Serie 2, 465.)
- Stevens, H. P., Die Beständigkeit vulkanisierten Kautschuks und die beste Art zum Vulkanisieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35, 872.)
- Die Wirkung von Bleiglätte bei der Vulkanisation von Kautschuk. II. Teil. Die Einwirkung der harzigen Bestandteile. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35, 874, 1916.)
- h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.*
- Fellenberg, Th. v., Eine direkte, allgemein anwendbare Stärkebestimmungsmethode. (Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7, 369.)
- i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.*
- Freiberger, M., Ergebnisse von Untersuchung über Netz-, Filtrierfähigkeit und Durchlässigkeitsvermögen verschiedenartig gereinigter Baumwollwaren. (Färber-Ztg. 27, 321, 1916.)
- k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.*
- Elledge, H. G., u. J. J. Isherwood, Beitrag zur Wäschereichemie. I. Resultate von Messungen der relativen Oberflächenspannung von Seifenlösungen und Lösungen von Seife und verschiedenen Alkalien. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 793, 1916.)
- Ellis, C., u. L. Rabinovitz, Kumaronharz und seine Verwendung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 797, 1916.)
- Geppert, J., Neradole als Reinigungsmittel. (Zeitschr. f. angew. Chem. 30 [II], 85, 1917.)
- Harries, C., R. Koetschau u. E. Fonrobert, Ueber die Oxydation des Braunkohlengasöls und verwandter Stoffe durch Ozon. (Chem.-Ztg. 1917, 117.)
- Kolb, A., Seifenersparnis bei Anwendung von Permutit. (Deutsche Parfümerie-Ztg. 2, 161, 1916.)
- Krumbhaar, Leinöl- und Holzölpolymerisation. (Chem.-Ztg. 40, 937, 1916.)
- Kühl, H., Tonwaschmittel und ihre Wertbestimmung. (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 22, 323, 1916.)
- Die Beurteilung und die Prüfung des zu Waschwzwecken verwendeten Tones. (Seifensieder-Ztg. 43, 879, 1916.)
  - „Kriegsseife“. (Seifensieder-Ztg. 44, 131, 1917.)
- Paul, L., Ueber die Ammoniakseife des Kolophoniums. (Seifenfabrikant 36, 545, 567.)
- Wolff, H., Ein Beitrag zur Analyse von Oellacken. (Farbenztg. 21, 1302.)
- l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.*
- Reichard, A., Ueber die Stufentitration mittelst zweier Indikatoren. (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 39, 313, 322, 329, 337, 345, 353, 1916.)
- m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.*
- Allemann, O., u. H. Schmidt, Ueber die Festigkeit des durch Lab erzeugten Milchkoagulums. (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 45, 273, 292, 305, 1916.)
- Herzog, J., u. M. Leonhard, Ueber die Prüfung des „Bolus alba“. (Apoth.-Ztg. 31, 532, 1916.)
- Sarason, L., Tonsalzpasten zur Mundpflege. (Apoth.-Ztg. 31, 621, 1916.)



## Referate.

### Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik und -chemie.

Bennett, G. M., **Molekularassoziation der Essigsäure.** (Journ. of the Chem. Soc. London 107, 351—360, 1915.)

Die kapillare Steighöhe der Essigsäure ändert sich zwischen 15 und 150° linear mit der Temperatur. Die Molekularassoziation ändert sich hierbei also nicht. Wahrscheinlich ist das Molekül der flüssigen Essigsäure =  $(C_2H_4O_2)_2$ . Ihre Oberflächenspannung ist bei 10° = 28,96, bei 30° = 26,87 dyn/qcm.

R. E. Lg.

Davis, P. B., u. H. C. Jones, **Die innere Reibung binärer Mischungen der assoziierten Flüssigkeiten Wasser, Ameisensäure und Essigsäure.** (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 37, 1194—1198, 1915.)

Vermindern in binären Gemischen die Flüssigkeiten gegenseitig ihre Assoziation (z. B. Eisessig und Wasser), so steigt die Viskosität mit sinkendem Molekulargewicht bis zu einem Maximum. Ändern die Flüssigkeiten gegenseitig ihre Assoziation nicht (z. B. Ameisensäure und Wasser), so verläuft die Viskosität als Funktion der Konzentration linear. R. E. Lg.

Dutoit, P., **Ueber den Mechanismus der Bildung von Niederschlägen.** (Chem.-Ztg. 40, 204, 1916.)

Daß ein Niederschlag, der durch Doppelzersetzung entstand, im Augenblick seiner Bildung nie vollkommen seiner chemischen Formel entsprechen kann, weil immer etwas von den anderen Bestandteilen der Lösung mitgerissen wird, wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Es handelt sich dabei um: 1. Adsorption. Sie tritt in allen Fällen ein. Vermindert wird sie durch Temperaturerhöhung, Alkoholzusatz und gute Flokulation des Niederschlags. Sie steigt um so mehr, je geringer das Verhältnis der Löslichkeiten des gefällten und adsorbierten Salzes wird. Bei Gegenwart eines flokulierenden Mittels (Lanthansalzes) kann nach Péronne (Diss., Lausanne 1915) die adsorbierende Wirkung des AgBr aufgehoben werden. 2. Feste Lösung. Solche wird durch Alkoholzusatz begünstigt, durch Wärme vermindert. 3. Sukzessive Bildung von Komplexen. Die allgemeine Reaktion zwischen AB (ionisiertes Salz) und CD (Fällungsmittel), nämlich  $AB + CD = AC$  (unlöslich)  $+ BD$  stellt einen Anfangs- und einen Endzustand dar. Dazwischen liegt eine Reihe von Uebergangsstadien  $(AB)_m (CD)_n$ , die ihrerseits mehr oder weniger schnell mit einem Ueberschuss an Fällungsmittel reagieren. Um einen Niederschlag zu erhalten, der der endgültigen Formel entspricht, muß hier, im Gegensatz zu den adsorbierenden Niederschlägen, langsam gefällt werden. R. E. Lg.

Hartley, H., **Der elektrische Zustand einer Goldoberfläche bei der Adsorption von Gasen und ihrer katalytischen Verbrennung.** (Proc. of the Royal Soc. London [A] 90, 61—68, 1914.)

Die hierbei auftretende Elektrizitätsentwicklung hängt zusammen mit der Abgabe okkludierter Gase. R. E. Lg.

Herz, W., **Der Molekularzustand des Wassers als Lösungsmittel.** (Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 349 bis 351, 1916.)

Aus vielen Erfahrungen ist bekannt, daß das molekulare Verhalten des flüssigen Wassers abnorm ist. Mit Hilfe der Oberflächenspannungsmethode wird hier festgestellt, daß sich seine molekularen Eigenschaften etwas ändern, wenn man feste Stoffe darin auflöst. Die Sicherheit, mit der man nach Kistia-kowsky aus der Oberflächenspannung auf die Molekulargröße von Flüssigkeiten schließen kann, entspricht der Gültigkeit der bekannten Trouton'schen Regel. Verf. regt zu einem Studium der Oberflächenspannungen von Lösungen beim Siedepunkt an.

R. E. Lg.

Jost, L., **Versuche über die Wasserleitung in der Pflanze.** (Zeitschr. f. Bot. 8, 1—55, 1916.)

Neben seinen Versuchen gibt Jost eine unparteiische Würdigung der verschiedenen Anschauungen. Er neigt zu der Kohärenztheorie, muß aber zugeben, daß dieselbe auch nach den Arbeiten von Renner und Holle (1915) noch nicht ganz einwandfrei ist. Letztere unterscheiden zweierlei Elemente im Holzkörper: Solche mit einer Zellwand, die leicht der Luft den Durchtritt gestattet, bei denen also eine Kohärenz geradezu vermieden wird, und andere, bei denen auch bei stärkstem Zug kein Reißen des Inhaltes auftreten soll. Erstere, nämlich die Gefäße, sollen der Speicherung, letztere, d. h. die Tracheiden, allein der Leitung dienen. Nun aber besorgen bei manchen Dikotylen die Gefäße allein die Leitung. Und z. B. bei Ficus Carica erweisen sich alle Gefäße in bezug auf Luftdurchlässigkeit als völlig gleich. R. E. Lg.

Newberg, E., **Ueberspannung.** (Journ. of the Chem. Soc. London 105, 2419—2435, 1914.)

Die Zeit, welche bis zur Erreichung der größten Ueberspannung der Platin-, Blei- oder Quecksilber-Elektroden verstreicht, verlängert sich, wie schon Pring und Tainton (ibid. 105, 710) nachgewiesen hatten, beträchtlich bei Zugabe von Kolloiden zum Elektrolyten. Bei kleinen Stromdichten ist der Einfluß geringer als bei großen. Verf. glaubt an ein Eindringen des Kolloids in die Metalloberfläche. R. E. Lg.

Nolan, J. J., **Elektrisierung des Wassers durch Zerspritzen und Zerstäuben.** (Proc. of the Roy. Soc. [A] 90, 531—543, 1914.)

Bei dieser Untersuchung über die Wasserfallelektrizität erwies sich in einem gegebenen Quantum Wasser die auf den Tröpfchen auftretende positive Ladung als umgekehrt proportional dem Radius der Tröpfchen. R. E. Lg.

Quincke, G., **Durchbohrung von Glas mit elektrischen Funken und Strahlen.** (Ann. d. Phys. [4] 48, 113—144, 1915.)

Auch hierbei nimmt Quincke die Entstehung von Schaumwänden an. Die Emanation soll ebenso in das teilweise geschmolzene Glas eindringen, wie es Wasser beim Quellen der Gelatine tut. R. E. Lg.

Roth, W. A., u. H. Wallasch, **Verbrennungswärmen und Umwandlungswärmen einiger Elemente. Diamant und Graphit. I.** (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 896—911, 1913.)

Die Verff. prüfen die möglichen Fehlerquellen nach, welche den Befund beeinflussen könnten, daß Diamant eine höhere Verbrennungswärme besitzt als Graphit. Als Hilfssubstanz war Paraffinum liq.

bei der Verbrennung benutzt worden. Ebenso wie bei der Adsorption von Gasen an fein verteilter Kohle Wärme entsteht, kann auch bei der Berührung von Graphit mit Flüssigkeiten eine, wenn auch kleinere Wärmeentwicklung auftreten. Für 1 g fein geschlämmten sibirischen Graphit mit Paraffinöl betrug sie 1,0 g cal., für 1 g Ruß 0,18 g cal. Da diese Benetzungswärme nur 1/8000 der Verbrennungswärme beträgt, kann sie das Resultat nicht beeinflußt haben. — Von größerer Bedeutung ist es, daß der kolloide Kohlenstoff keine Spuren der Säure adsorbiert habe, mit der er aus Reinigungszwecken in Berührung kam.

R. E. Lg.

**Schlichter, W., Die spontane Elektronenemission glühender Metalle und das glühelkeletrische Element.** (Ann. d. Phys. [4] 47, 573—640, 1915.)

Als spontane Elektronenemission einer glühenden Elektrode wird hier diejenige bezeichnet, bei welcher die sonst übliche, einen Sättigungsstrom erzeugende, äußere elektromotorische Kraft fehlt. Bei ihr zeigt sich folgender Einfluß der Gase: Sind sie im Innern des Elektrodenmetalls okkludiert, so wird der Austritt der Elektronen erleichtert. Das Emissionsvermögen wird also erhöht. Gase, welche nur an der Oberfläche des Metalls adsorbiert sind, wirken dagegen umgekehrt.

R. E. Lg.

**Strieder, F., Ueber den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Kondensation des Wasserdampfes nach Versuchen von C. Leibfried und O. Conrad.** (Ann. d. Phys. [4] 46, 987—1008, 1915.)

Ebenso wie durch ultraviolettes Licht entwickelt sich auch durch Röntgenstrahlen in einem stark mit Wasser übersättigten Gase neben größeren, schnell absinkenden Kondensationströpfchen ein längere Zeit beständiger Nebel. In beiden Fällen ist die Gegenwart von Sauerstoff notwendig. Die Kernsubstanz besteht wahrscheinlich in beiden Fällen aus  $H_2O_2$ .

R. E. Lg.

**Voigt, W., Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten.** (Physik. Zeitschr. 17, 76—87, 128 bis 135, 152—161, 1916.)

Verfasser kann die weitgehende Analogie zwischen den anisotropen Flüssigkeiten und den Kristallen nicht bestreiten. Aber selbst in jenen Fällen, in welchen die polyedrische Form auftritt, besteht doch ein grundsätzlicher Unterschied. Die Bausteine der Kristalle sind die Atome, diejenigen der isotropen Flüssigkeiten die Moleküle [wenn nicht größere Teilchen. Ref.] Zwischen letzteren wirken viel schwächere und minder ausgeprägte polare Kräfte.

Ein besonderer Abschnitt behandelt die Emulsion- und die Suspensionhypothese. Zu solchen konnte die Trübung Anlaß geben. Gegen die Annahme, daß letztere durch Verunreinigungen bedingt seien, sprach die Tatsache, daß sich nach ganz verschiedenen Methoden hergestellte Präparate bezüglich der trüben Phase gleich verhielten und daß mäßige künstliche Verunreinigungen die Trübung nicht merklich verstärkten. Es blieb aber die Möglichkeit, auch bei Ausschließung von fremden Substanzen zu einer Emulsion zu gelangen, nämlich dadurch, daß die einheitliche feste Substanz beim Schmelzen in zwei chemisch verschiedene, begrenzt in einander lösliche Flüssigkeiten zerfiel. (Vgl. z. B. W. Nernst, Zeitschr. f. Elektr. 12, 431, 1906.) Hier findet zwischen den beiden Flüssigkeiten ein thermo-chemisches Gleichgewicht statt, derart, daß die Lösungen von der Tem-

peratur abhängige Zusammensetzung besitzen, und daß bei steigender Temperatur ein kritischer Punkt eintritt, wo beide Flüssigkeiten identisch werden und bleiben. Dies würde der Klärungspunkt sein. Aber mit dieser Auffassung steht im Widerspruch, daß bei den anisotropen Flüssigkeiten die Klärung nicht allmählich, sondern plötzlich auftritt. — Emulsionen können zwar infolge der inneren Reflexionen eine Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols zeigen, nicht aber die Doppelbrechung der anisotropen Flüssigkeiten. — Außerdem sind alle Versuche einer mechanischen Sonderung zweier Komponenten in den Schmelzen fehlgeschlagen. Das sprach auch gegen die Suspensionstheorie, nach welcher die optischen Eigenschaften z. B. des p-Azoxyanisols deshalb auftreten sollten, weil ihre a-Phase eine Suspension von Kriställchen in einer isotropen Flüssigkeit darstellten. Voigt verwirft also die Theorie, welche sich an die Beobachtungen von H. Freundlich über das Vanadinpentoxyd sol anschließen würde.

R. E. Lg.

**Zerner, F., Zur Kritik des Elementarquantums der Elektrizität. (Ueber das analoge Verhalten von Oel- und Metallkügelchen in bezug auf elektrische Ladung und Brown'sche Bewegung.)** (Physik. Zeitschr. 16, 10—13, 1915.)

F. Ehrenhaft hatte 1910 ein Verfahren angegeben, die Ladung von Einzelteilchen einer Suspension zu bestimmen. Die Beobachtungen zwangen ihn, an dem Bestand einer unteilbaren Elektrizitätsmenge von der Größe der Ladung des Wasserstoffions zu zweifeln. Damit treten die Beobachtungen von R. A. Milikan (1910) in Widerspruch. Denn dieser fand an Oeltröpfchen mit großer Genauigkeit ein Elektrizitätsatom von der Größe  $4,891 \times 10^{-10}$  e. st. E. Zerner stellt jedoch fest, daß auch an mit der Apparatur von Milikan gemessenen Oeltröpfchen nach den Widerstandsgesetzen Unterschreitungen des Elementarquantums der Elektrizität und bedeutende Abweichungen von demselben auftreten. Ferner zeigt sich ein Abnehmen des elektrischen Quantums mit dem Radius. Ebenso ergeben sich, wenn man die Beweglichkeit aus der Einstein'schen Theorie der Brown'schen Bewegung berechnet, Unterschreitungen des Elementarquantums. Es zeigen sich an diesem Material dieselben Abweichungen der nach der Einstein'schen Theorie aus der Brown'schen Bewegung gerechneten Werte von den aus den Widerstandsgesetzen erschlossenen wie an den im Lichtbogen zerstäubten Metallen. Die Beweglichkeit aus der Brown'schen Bewegung wird, im Verhältnis zu der aus den Widerstandsgesetzen gerechneten, nämlich im allgemeinen um so kleiner, je kleinere Partikeln der Beobachtung unterzogen werden.

R. E. Lg.

**Zschimmer, E., Der „Kohäsionspunkt“, eine neue Konstante des Glases.** (Silikat-Zeitschr. 2, 129—135, 1914.)

Würde man ein homogenes Glasstück in zwei Hälften teilen und wieder zusammenlegen, so würden in einem ideellen Fall (der allerdings in Wirklichkeit niemals erfüllt sein kann) die Stücke wieder in der alten Festigkeit durch Kohäsion zusammenhaften. Denn die benachbarten Teile der Stücke würden sich „in molekularer Nähe“ befinden. Dagegen treten kompliziertere Erscheinungen auf, wenn man zwei plangeschliffene Stücke derselben Glassubstanz aufeinanderlegt. Denn die Teilchen befinden sich nicht ohne weiteres in molekularer Nähe. Außerdem wirken fremde Stoffe mit. Denn die Oberfläche hat Bestandteile der Luft



adsorbiert und kann durch diese auch chemisch verändert sein. Es kann zwar dann auch ein gutes Anhaften erreicht werden — die Stücke sind, wie der Optiker sagt, „angesprengt“ —, aber es handelt sich dabei nicht um Kohäsion, sondern um Adhäsion.

Als Adhäsion wird hier jedes mechanische Anhaften zweier Körper bezeichnet, das nicht Kohäsion ist.

Wie die adsorbierte Luft den Zusammenhang der angesprengten Glasstücke vermittelt, soll hier nicht untersucht werden. Vielleicht hat die Luft, wie W. Voigt (1883) annahm, in unmittelbarer Nähe der Glassubstanz die Beschaffenheit einer tropfbaren Flüssigkeit oder sogar eines festen Stoffes.

Erweicht man die angesprengten Gläser durch Erhitzen, so ist es möglich, daß die Glasteilchen infolge ihrer gesteigerten Schwingungen hier oder dort in molekularen Kontakt kommen, d. h. „daß die schwingenden Glasmoleküle die Luftschicht durchschlagen, so daß die Luftmoleküle an dieser Stelle aus dem Wege geräumt werden und stellenweise die Glassmasse einnehmen.“ Hier geht also die Adhäsion in Kohäsion über.

Je beweglicher die Glasmoleküle sind, um so kleiner muß bei gleicher Temperatur und gleichen Adhäsionsbedingungen die hierfür erforderliche Zeit sein. Setzt man die Zeitdauer der Erhitzung fest, so wird die Temperatur, bei welcher innerhalb dieser Zeit die Kohäsion der Glassmasse (der „Kohäsionspunkt“), eintritt, von deren chemischer Zusammensetzung abhängen. Der Kohäsionspunkt ist eine Konstante der Glassubstanz, welche deren spezifisches Erweichungsvermögen in relativem Maß definiert und somit den Verlauf der Verflüssigung exakt zu verfolgen gestattet. Er bietet also einen Ersatz für den Schmelzpunkt, welchen nur die kristallisierte Substanz besitzt. Er charakterisiert den Molekularzustand als Funktion der chemischen Zusammensetzung.

Sind so zwei Glasplatten an einem Punkt zur Kohärenz gelangt, so reißt bei ihrer Trennung die eine aus der anderen ein winziges Stückchen heraus. Dies gilt als Kennzeichen für die Erreichung der Kohärenz.

R. E. Lg.

## Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Bastin, E. L., **Versuche mit kolloidem Gold und Silber.** (Journ. of the Washington Akad. of Sc. 5, 64—71, 1915.)

Wie zu erwarten war, kann Au und Ag bei Zugabe von Gelatine als Schutzkolloid in der Flüssigkeit in kolloider Form erhalten werden, wenn man Chalkozit oder andere fällend wirkende Mineralien in eine verdünnte  $\text{AuCl}_3$ - oder  $\text{AgNO}_3$ -Lösung bringt. Der Ueberzug auf den Mineralien ist bei Gelatinezugabe schwächer. Kieselsäuresol wirkt im geringeren Grade wie Gelatine als Schutzkolloid.

R. E. Lg.

Boutaric, A., **Beitrag zur optischen Untersuchung trüber Medien. Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen und der Polarisation des zerstreuten Lichts.** (Le Radium 11, 74—81, 1914.)

Zwischen der Stärke der Polarisation des abgelenkten Lichts und der Absorption, welche der durchgehende Strahl im trüben Medium durch Zerstreuung erleidet, bleibt eine Relation, wenn ein Chlorsilbersol von gleichbleibender Konzentration beim Altern an Dichte verliert. Bei einem Chlorsilbersol verschiedener Kon-

zentration besteht dagegen diese Relation nicht. Sole von gleichem Polarisationsgrad können hierin vielmehr sehr unterschiedliche Absorption zeigen. R. E. Lg.

Busvold, N., **Synthese eines basischen Kalziumsalzes auf Grund von Eigenschaftsänderungen der Kalkmilch.** (Zeitschr. f. anorg. Chem. 98, 202, 1916.)

Die Schwebefähigkeit der Kalkmilch wird eine höhere, wenn man den Kalk mit einer Lösung von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  lösch, als wie mit reinem Wasser. Ein nachträglicher Zusatz des Nitrats zu der mit Wasser bereiteten Milch leistet viel weniger. Es wird die Bildung eines Doppelsalzes

$2 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
wahrscheinlich gemacht. R. E. Lg.

Franz, R. R., **Beiträge zur Chemie der Zinnsäuren vom kolloidchemischen Standpunkt aus.** (Diss., Göttingen 1913.)

Ein Zinnsäuregel (I) wurde hergestellt aus Zinn und konzentrierter  $\text{HNO}_3$  in der Siedhitze; ein zweites (II) aus dem Alkalisol durch Ausfällen mit  $\text{HCl}$ . II vermag mehr Phosphorsäure zu adsorbieren als I. Gel I ist in  $\text{KOH}$  leichter peptisierbar als II. Beim Altern vermindert sich bei beiden die Peptisierbarkeit. I liefert trocken ein Pulver, II ein Glas.

Alkalisole geben nur die Reaktionen der b-Säure. Die aus den beiden Gelen gewonnenen Sole zeigen keine Unterschiede. Alle Alkalisole zeigen im Ultramikroskop einen Amikronenlichtkegel und Submikronen.

Für die Elektrolytfällung gilt nicht die Schulze-Hardy'sche Fällungsregel. Die Alkalisalz-fällungen sind reversibel, die andern irreversibel. Bei diesen ist die fällende Elektrolytmenge dem Alkali des Sols annähernd äquivalent. Für  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{AgNO}_3$  besteht kein Schwellenwert.

Der Schutz für kolloides Gold gegen  $\text{NaCl}$  ist gering. Er nimmt mit dem Alkaligehalt der Sole zu. Für den Schutz gegen  $\text{HCl}$  liegen die Verhältnisse umgekehrt. Dieser Schutz ist hoch.

Die salzsauren Systeme geben bei fraktionierter Koagulation auch Reaktionen der a-Säure. Auch das Wasser beeinflusst die Zerteilung in Salzsäuresystemen, wie die Ultrafiltration und Peptisation ergeben.

Der von Salzsäuresystemen ausgeübte Schutz gegen  $\text{NaCl}$  wird durch  $\text{HCl}$ -Zusatz zunächst gesteigert, dann nimmt er wieder ab.

Von der Heinz'schen Zinnsäure unterscheidet sich diese durch ihre geringere Dispersität in Gel und Alkalisol, durch schlechtere Peptisierbarkeit, die größere Elektrolytempfindlichkeit und den geringeren Schutz für kolloides Gold gegen  $\text{NaCl}$ .

Die Theorie Mecklenburgs von den Primär- und Sekundärteilchen kann auch auf die hier gemachten Beobachtungen Anwendung finden. Zwar könnte es zuerst seltsam scheinen, daß Gel I und II nach dem Absorptionsvermögen Zinnsäuren verschiedener Korngröße sind, und trotzdem die daraus gewonnenen Sole gleiche Eigenschaften haben. Aber man kann sich vorstellen, daß die Primärteilchen des schweren pulvrigen Gels I viel dichter gelagert sind als in dem gallertigen II. Vielleicht sind die Zwischenräume der Primärteilchen bei I so eng, daß die Phosphorsäure gar nicht eindringen kann. R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, **Weitere Untersuchungen zur Chemie der Eiweißkörper.** (Biochem. Zeitschr. 78, 349—353, 1917.)

Die glasig-spröde Schicht, welche man beim Eintrocknen einer Eiweißlösung, z. B. Blutserum, auf einer Glasplatte erhält, löst sich bei Wasserzusatz wieder leicht auf. Diese neue Lösung unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von der ursprünglichen. Verreibt man aber das trockene, harte Eiweiß in einer Porzellanschale zu einem feinen Pulver, so löst sich dieses nachher nur sehr unvollkommen in Wasser wieder auf. Zwar wird auch jetzt wieder ein Teil kolloid gelöst; ein meist nicht unbeträchtlicher Anteil bleibt dagegen in Form von kleinen Flocken und Partikelchen schweben. Beim Stehen setzen sie sich teilweise zu Boden.

Bei der Erklärung suchen sich die Verff. auf die von ihnen früher aufgestellte Theorie zu stützen, nach welcher kolloide Eiweißlösungen nur dann zustande kommen, wenn genügend Abbauprodukte vorhanden sind und daß deren Wegnahme oder gewisse chemische Umwandlungen derselben zur Folge haben, daß das Eiweiß aus seinen Lösungen ausfällt. Diese Theorie wird hier folgendermaßen weiter ausgebaut: Die einzelnen Eiweißteilchen sind kugelige Gebilde, die an ihrer Oberfläche mit einer Schicht von adsorbierten Eiweißabbauprodukten umgeben sind. Beim Eintrocknen kleben sie zu einer festen, durchscheinenden Masse zusammen, die aber nicht ganz homogen ist, sondern neben den kompakten Eiweißteilchen noch aus den in dünnen Schichten zwischen denselben eingetrockneten Abbauprodukten besteht. Beim Pulverisieren soll ein Teil der Eiweißteilchen selbst zerrissen werden. Dadurch entstehen neue Oberflächen, welche nicht von Abbauprodukten bedeckt sind.

Bei der Behandlung einer geschlossenen Eiweißschicht mit Wasser dringt dieses längs der Zwischenräume, welche mit den wasserlöslichen Abbauprodukten ausgefüllt sind, ein. Die Teilchen fallen auseinander, und da jedes mit einer Hülle von Abbauprodukten umgeben ist, kann sich ihre kolloide Verteilung wieder leicht herstellen. Bei der zerriebenen Masse sind aber die nackten Oberflächen für die kolloide Verteilung wertlos. Sie sollen dieselbe sogar verhindern. Denn an diesen Stellen legen sich die Teilchen zusammen und verkleben zu größeren Komplexen.

[Den Versuch, ob durch Zusatz von mehr Abbauprodukten das zerriebene Eiweiß sich besser verteilt, haben Verff. nicht gemacht. Ref.]

Bakterienkulturen lassen sich wegen ihres Reichtums an Abbauprodukten pulverisieren, ohne daß die Löslichkeit leidet.

Getrocknete Immunsere, komplementierende Sera usw. können infolge der ungenügenden Dispersität, welche nach dem Pulverisieren eintritt, eine starke Einbuße der serologischen Funktionen zeigen. So sinkt die Komplementwirkung von Meerschweinenserum (an sensibilisierten Blutkörperchen geprüft) durch schonendes Trocknen und Wiederauflösen nicht merklich, nach dem Pulverisieren dagegen auf  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  des früheren Wertes herab.

Diese Erscheinung wird als „mechanische Denaturierung“ bezeichnet. R. E. Lg.

Rupp, E., u. A. Herrmann, Ueber die Merkurierungsprodukte der p-Phenolsulfosäure. (Arch. d. Pharm. 254, 500—509, 1916.)

Phenolsulfosäure in wässriger Lösung löst zwar die einfach- und doppeltmolaren Mengen von gelbem Quecksilberoxyd auf, bald darauf entsteht daraus aber eine weiße Gallerte. In NaOH ist dieselbe wieder löslich. R. E. Lg.

Sandqvist, H., Anisotropie, Viskosität und Leitvermögen der Wasserlösungen von 10-Bromphenanthren-3- oder -6 Sulfosäure. (Ark. f. Kemi, Min. och Geol. 6, 1—38, 1916.)

In einer früheren Untersuchung war festgestellt worden, daß diese Sulfosäure eine abnorm hohe Viskosität erlangt, wenn man sie mit Salzsäure versetzt, und daß diese bei Belichtung wieder sinkt.

Die konzentrierten Lösungen der Sulfosäure und auch die verdünnten, mit Salzsäure versetzten, verhalten sich in mancher Beziehung so, als enthielten sie ein lyophiles Kolloid. Die Sulfosäure ist ein Kolloidelektrolyt im Sinne von W. Biltz, dessen kolloide Eigenschaften durch Konzentrieren, Abkühlen oder HCl-Zusatz innerhalb gewisser Grenzen beliebig erhöht werden können. Andererseits weicht sie aber von den gewöhnlichen kolloiden Lösungen und auch von den bisher untersuchten Kolloidelektrolyten ab. Bei genügender Intensität bewirken die genannten Faktoren den Uebergang der Lösung in den anisotropen Zustand. Der gleiche Stoff tritt also hier z. B. mit steigender Konzentration als gewöhnlicher starker Elektrolyt, als Kolloid und als anisotrope Flüssigkeit auf.

Die Intensität der Trübung ist bei gegebener Temperatur größer, je größer die Konzentration ist. Bei gegebener Konzentration nimmt sie mit steigender Temperatur bis zum Klärpunkt ab. Die konzentrierten Lösungen zeigen beim Umrühren die, besonders von H. Freundlich bearbeiteten seidenglanzenden Schlieren.

Der beim Abkühlen erfolgende plötzliche Uebergang ins anisotrope Gebiet ist nicht von einem so starken Abfallen der Viskosität begleitet wie bei anderen anisotropen Flüssigkeiten. Die Versuche, auch weiterhin Viskositätsbestimmungen auszuführen, stießen auf große Schwierigkeiten. Diese ist nämlich nicht mehr durch die Temperatur eindeutig bestimmt, sondern ist auch von dem mechanischen Zustand der Lösung abhängig. Die ruhig stehende Flüssigkeit hat nur die geringe Trübung einer Gelatinelösung. Schüttelt man sie, so erhält sie für einige Augenblicke ein milchiges Aussehen und wird ganz undurchsichtig. Die Viskosität dieser beiden Flüssigkeiten weicht um mehrere Prozent von einander ab. [Also eine Abhängigkeit der Viskosität von der Lagerung der nicht sphärischen dispersen Teilchen. Ref.] Auch die Leitfähigkeit ändert sich bei einer Bewegung der anisotropen Flüssigkeit. R. E. Lg.

Witt, O. N., Zur Kenntnis der Naphthalinmonosulfosäuren. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 48, 743—772, 1915.)

Einige Teile der Arbeit würden einer kolloidchemischen Behandlung zugänglich sein. Z. B. wenn die wasserfreie  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure beim Erhitzen unter Verlust eines Moleküls  $H_2O$  sich in ein Glas verwandelt, das beim Uebergießen mit Wasser erst porzellanartig wird und sich dann milchig löst.

R. E. Lg.

## Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Autenrieth, W., u. W. Montigny, Ueber kolorimetrische Bestimmungsmethoden: Die Bestimmung des Zuckers im Blute. (Münch. Med. Wochenschr. 61, 1671—1674, 1915.)

Eine Enteiweißung des Blutes muß der mittelst der blauen Lang'schen Lösung kolorimetrisch aus-



geführten Methode vorausgehen. Diese Enteiweißung erfolgt durch Eingießen des Blutes in eine kochend heiße 0,01 n. Essigsäurelösung. Dabei kommt es vor, daß das Eiweiß trotz seiner Denaturierung kolloid gelöst bleibt. Dagegen hilft ein Zusatz von Chlornatrium. R. E. Lg.

Burell, G. A., u. G. G. Oberfell, **Bestimmung des Wasserstoffs in Gasmischen mit Hilfe von kolloidem Palladium.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6, 992—994, 1914.)

Im Anschluß an die Arbeiten von Paal (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 43, 243, 1910) und Brunck (Chem.-Ztg. 34, 1313, 1911) wird festgestellt, daß eine Absorptionsflüssigkeit aus 2 g kolloidem Pl und 5 g Pikrinsäure, welche theoretisch 40 ccm H aufnehmen kann, schon nach Aufnahme von etwa 11 ccm H langsamer arbeitet. Für 30 ccm H sind 25 Minuten nötig. Mit letzterer Absorptionszeit kommt man in der Praxis gewöhnlich aus. R. E. Lg.

Dankwortt, P. W., **Ueber Oberflächenspannung und Prüfung von Arzneimitteln.** (Arch. d. Pharm. 252, 502—513, 1915.)

Eine Empfehlung der von J. Traube (Kolloidchem. Beil. 3, 237) angegebenen stalagmometrischen Methode zur Prüfung von Drogenextrakten. R. E. Lg.

Gróh, J., u. J. D. Götz, **Stalagmometrische Bestimmung kleiner Hydroxylionkonzentrationen.** (Biochem. Zeitschr. 66, 165—172, 1914.)

Wie Donnan nachgewiesen hatte, wird schon durch sehr geringe Alkalimengen die Grenzflächen-spannung zwischen Öl und Wasser beträchtlich herabgesetzt. Ein Versuch, hierauf die im Titel genannte Methode zu begründen, mußte aber aufgegeben werden, weil sich zu starke störende Einflüsse geltend machten.

Grosser, J., **Bestimmung der Fettsäure in viel Wasserglas enthaltenden Seifen.** (Seifensieder-Ztg. 43, 327, 1916.)

Man muß dafür sorgen, daß die bei der Ansäuerung entstehende Kieselsäure in Solform auftritt. Das wird bekanntlich dadurch ermöglicht, daß man überschüssige Salzsäure in einem Guß mit der Seifenlösung vermischt. Langsamer Zusatz würde dagegen eine körnige Abscheidung der Kieselsäure herbeiführen. R. E. Lg.

Incze, G., **Die Grete'sche volumetrische Direktmethode der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln.** (Landwirtsch. Vers.-Stat. 88, 433—444, 1916.)

Bei der Titration der Phosphorsäure mit dem Molybdänreagens wird zum Schluß Leimlösung als Indikator zugesetzt. Es entsteht dann eine weißliche Wolke der voluminösen Leim-Phosphorsäure-Molybdänsäureverbindung. R. E. Lg.

Jakob, W., **Ueber die Fällung des Aluminiumhydroxyds und Trennung desselben von Chrom.** (Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 651—657, 1913.)

Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumaluminat entsteht Aluminiumhydroxyd und Natriumhypobromit (unterhalb 60°) bzw. Natriumbromat (über 60°). Der Zustand des Aluminiumhydroxyds ist abhängig von der Fällungstemperatur. Bei Siedhitze scheidet es sich quantitativ in gut filtrierbarer Form aus. Gibt man das Bromwasser nicht tropfenweise, sondern so rasch zu, daß dadurch das Sieden unterbrochen wird, so bildet sich gallertartiges Aluminiumhydroxyd, welches die Filtration erschwert. Anwesendes Chrom geht als Chromat in Lösung. Bei der Weiterverarbeitung ist aber darauf zu achten, daß nicht ein Teil desselben auf dem Niederschlag adsorbiert bleibt. R. E. Lg.

Kutter, V., **Die Anwendung von Wirbelringen zur Bestimmung von Oberflächenspannungen.** (Physik. Zeitschr. 17, 573—579, 1916.)

Tropfen werden aus geringer Höhe in eine spezifisch etwas schwerere Flüssigkeit fallen gelassen. Es bilden sich Wirbelringe, die je nach der Schwingungsphase des auffallenden Tropfens mehr oder weniger tief in die Flüssigkeit eindringen. Einen wesentlichen Einfluß auf die hier gemessene Einfalltiefe hat die Reinheit der Oberfläche der Indikatorflüssigkeit. R. E. Lg.

Lindet, M. L., **Bestimmung der Zellulose in Mehlen zwecks Feststellung des Beutelungsgrades.** (Ann. d. Chim. analyt. appl. 19, 294—298, 1914.)

Das entfettete und mit verd. HCl gekochte Mehl wird mit  $Al_2(SO_4)_3$ , dann mit  $NH_4OH$  versetzt. Das  $Al_2(OH)_3$  reißt die Zellulose mit zu Boden. Die Fällung wird nochmals wiederholt und dann das  $Al_2(OH)_3$  durch Lösung entfernt. R. E. Lg.

Potter, R. S., u. R. S. Snyder, **Die Bestimmung der Nitrate in Böden.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7, 863—864, 1915.)

Zu der Ausflockung der organischen Stoffe aus den Bodenausgüssen ist Kalziumkarbonat dem Aetzkalk vorzuziehen. Letztere kann etwas zu niedrige Nitratwerte veranlassen. R. E. Lg.

Ramann, E., S. März u. H. Bauer, **Ueber Bodenpreßsäfte.** (Intern. Mitt. f. Bodenk. 6, 1—26, 1916.)

Aus humus- und tonhaltigen Böden läßt sich durch hohen Druck die Bodenflüssigkeit auspressen. Ein Einfluß der Bodensorption auf die Konzentration der Lösung war nicht feststellbar. Bei anhaltender Trockenheit tritt durch kapillare Wirkungen eine Anreicherung der Salze im Oberboden ein. R. E. Lg.

Schaffer, F., **Untersuchung des „Vollmehles“, durch Färbungsversuche.** (Mitt. Geb. d. Lebensm.-Unt. u. Hyg. 6, 275, 1915.)

Die Mehle werden mit verdünnter Methylenblaulösung geschüttelt und nach ihrem Adsorptionsvermögen für letztere beurteilt. R. E. Lg.

Schuppall, H., **Die elektrische Taschenlampe als Lichtquelle für die Dunkelfeldbeleuchtung.** (Wien. Mediz. Wochenschr. 67, 502—503, 1917.)

Auch mit diesem einfachen Mittel lassen sich im Felde wertvolle Resultate erhalten. Als Glühlämpchen sind nur flache Formen ohne Spiegelbelag und ohne aufgeschmolzene Linsen verwendbar. R. E. Lg.

Sherman, H. C., und M. D. Schlesinger, **Untersuchungen über Amylasen. IX. Weitere Untersuchungen über die Reinigung der Malz-amylase.** (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 37, 643 bis 648, 1915.)

Im Vakuum eingedickter Malzextrakt wird in einem Kollodiumsack dialysiert. Es findet sich dann in letzterem ein inaktiver Niederschlag, der durch Zentrifugieren entfernt wird, und eine klare Flüssigkeit, aus welcher die Amylase durch Zugabe von kristallisiertem Ammoniumsulfat gefällt wird. Dann wird nochmals mittelst eines Kollodiumsackes dialysiert. R. E. Lg.

Tracy, G., u. W. H. Welker, **Benutzung von Aluminiumhydroxyd zur Entfernung des Eiweißes bei der Bestimmung der Stickstoffverteilung im Harn.** (Journ. of Biol. Chem. 22, 55—57, 1915.)

Der Titel besagt alles. R. E. Lg.

Weaver, E. R., **Qualitativer Nachweis des Wassers mittelst der Reaktion zwischen Azetylen**

und Kuprochlorid. (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 36, 2462 — 2468, 1914.)

Das Verfahren, welches unter gewissen Vorbedingungen 0,1 mg Wasser anzuzeigen vermag, beruht auf der Azetylenentwicklung aus Kalziumkarbid. Das Azetylen wird in einem Lösemittel aufgefangen und dies zu einer ammoniakalischen Lösung von Kuprochlorid gegeben, wodurch ein Niederschlag von Kuprokarbid entsteht. Bei sehr geringen Azetylenmengen tritt nur eine Rotfärbung ein, indem das Kuprokarbid kolloid gelöst bleibt. R. E. Lg.

Weaver, E. R., Die kolorimetrische Bestimmung des Azetylens und ihre Benutzung zur Wasserbestimmung. (Journ. of the Franklin Inst. 181, 408 bis 410, 1916.)

Das Azetylen wird aufgefangen von einer Flüssigkeit, welche 500 ccm Alkohol, 500 ccm Wasser, 500 ccm Ammoniak, 0,25 g Gelatine, 1,25 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Kupferchlorür enthält. Infolge der Schutzkolloidwirkung der Gelatine bildet sich kein Niederschlag, sondern eine kolloide rote Lösung. Diese wird kolorimetrisch verglichen mit einer Lösung von 1 g Azolitmin in 2500 ccm Wasser. [Bei einer derartigen Versuchsanordnung besteht aber die Gefahr, daß infolge verschiedenen Dispersitätsgrades des Sols die Färbungen trotz gleicher Azetylenmengen nicht die gleichen zu sein brauchen. Deshalb wird wohl auch die hierauf fußende Bestimmung sehr kleiner Wassermengen so schwierig zu einer quantitativen zu machen sein. Ref.] R. E. Lg.

Wolf, K., Eine Modifikation der quantitativen Zuckerbestimmung nach Fehling. (Zeitschr. f. angew. Chem. 30. [I], 80, 1917.)

Nachprüfung der Angaben von E. Lenk. Statt des Harns wurde eine einprozentige Traubenzuckerlösung verwandt.

Der Zusatz von  $MgSO_4$  bewirkt eine Koagulation und das rasche Absetzen des Kupferoxyduls infolge der Bildung von Magnesiumhydroxyd. Je verdünnter die Fehling'sche Lösung ist, desto rascher erfolgt die Ausflockung.

Eine Beurteilung des Endpunkts der Titration ist ohne Essigsäure-Ferrozyankaliumreaktion ausgeschlossen; somit auch eine quantitative Bestimmung.

Bei der Titration diabetischer Harne kann man sich mit einer geringeren Genauigkeit begnügen. Deshalb kommt die Lenk'sche Modifikation für die ärztliche Praxis doch in Betracht. R. E. Lg.

## Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Abbott, G., Diskusartige Kalke, welche organischen Charakter vortäuschen. Ein Fall von anorganischer Entwicklung. (The Pioneer 20. und 27. März 1914.)

In der Hauptsache eine beschreibende Behandlung der [wie sich auch Ref. an den vom Verf. übersandten Proben überzeugen konnte] sehr seltsam geformten Mg-haltigen permischen Kalksteine von Fulwell Hill Quarry bei Sunderland. Die korallenähnliche Struktur wird noch am leichtesten zu erklären sein. Ob allerdings die „osmotische“ Theorie von St. Leduc („La Biologie Synthétique“ S. 176) angebracht ist, scheint doch sehr zweifelhaft. [Man scheint hier an eine Analogie mit den Silikatgewächsen zu glauben. Deren Formen sind jedoch wesentlich andere. Viel

eher könnte man an eine Analogie mit jenen Formbildungen denken, welche zustande kommen, wenn man manche lösliche pulverförmige Stoffe mit einer ungenügenden Menge von Lösemittel behandelt. Denn auch dann können Schwamm- und Korallenformen auftreten. Daß es sich um Verwitterungserscheinungen handelt, nimmt auch Abbott an. Ref.] — Zum Teil ist der Kalk stengelich ausgebildet. Senkrecht zu den Stengeln läuft dann eine vielfache Bänderung. R. E. Lg.

Andrée, K., Verschiedene Beiträge zur Geologie von Canada. (Schriften d. Ges. z. Bef. d. ges. Nat. zu Marburg 13, 407 — 466, 1914.)

Anschluß an die Theorie von G. Steinmann, daß die roten Radiolarite fossile Tiefseebildungen seien. Die Radiolarien sind in manchen Radiolariten der Appalachen vollkommen zu Linsen plattgedrückt. „Diese Verdrückung ist wohl kaum eine nachträgliche, durch Gebirgsdruck hervorgerufene Erscheinung, sondern durch die Ueberlagerung mit jüngeren Schichten entstanden, so lange das Kieselsediment gallertig und weich war.“

Die Schale dieser Radiolarien besteht aus einem gröber kristallinen Quarz als die Füllmasse, welche gewöhnlich eine Eisenfärbung zeigt. So zeigt sich in Dünnschliffen ein helldurchsichtiger, grobkörniger Kern (die Zentralkapsel), darum ein eisenreichere, kristalline Zone (Füllmasse), darum eine helle, grobfein kristalline Zone (die Außenschale). Die Füllmasse „lagerte sich wohl infolge des Vorhandenseins des als Schutzkolloid wirkenden Eisenoxyds erst später in die kristalline Modifikation des Siliziumdioxids, bzw. aus dem Chalzedon in den gröber kristallinen Quarz um, ohne mit dieser diagenetischen Umkristallisierung oder Kornvergrößerung die entsprechende Umlagerung der kein Schutzkolloid enthaltenden Skeletsubstanz einholen zu können.“

In einigen devonischen Hornsteinknollen fand Verf. Dolomithomboeder. „Offenbar muß die Ausscheidung der Kristalle vor sich gegangen sein, als die Kieselsäure noch eine mehr oder weniger bewegliche Konsistenz besaß und sich vermutlich noch nicht aus dem kolloiden Zustand in die kristalline Modifikation des Chalzedons oder Quarzes umgewandelt hatte.“ Er hält auch Adsorptionserscheinungen dabei für möglich.

Eine bemerkenswerte Aenderung des Dispersitätsgrades, gewissermaßen eine „Entglasung“ im unterkarbonischen Gips in Neu-Braunschweig. Derselbe hat sich aus Anhydrit gebildet und zeigt deshalb sehr charakteristische Quelfalten, die besonders durch bitumenreiche Schnüre sichtbar werden. In diesem feinkörnigen Gips kommen nun Gipskristalle vor, die bis zu 10 cm Länge erreichen. Durch diese Kristalle setzen die Schnüre der organischen Substanz in wolkiger Verteilung hindurch. R. E. Lg.

Boden, K., Das Kupfererzvorkommen im unteren Glindetal bei Niedermarsberg (Stadtberge) in Westfalen. (Glückauf 1912, Nr. 24 u. 25.)

Während der intrakarbonischen Auffaltung entstanden Risse im spröden Kieselschiefer, in denen die Kupfererzlösungen vordringen konnten. Der weiche Tonschiefer gab dagegen nach, und ließ die Erzlösungen erst bei der stärkeren postpermischen Spaltenbildung durchtreten. R. E. Lg.

Dahms, P., Mineralogische Untersuchungen über Bernstein. X. Ueber geschichteten und achat-



**artigen Succinit.** (Schriften d. Naturf. Ges. in Danzig N. F. 13, 1—24, 1912.)

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei einigen der achatahnlichen Stücke eine ähnliche Bildungsart in Betracht kommt, wie bei der rhythmischen Kristallisation, z. B. von Trinatriumphosphat in einer Gelatinegallerte. Dahms erwähnt dabei auch eine „achatahnliche Ringbildung“ im Eis, die er beim Zufrieren kleinerer Gewässer beobachtete. Zonen von durchsichtigem Eis wechseln mit solchen von undurchsichtigem Eis ab.

In anderen Fällen kam aber die Streifung beim Bernstein dadurch zustande, daß einzelne Harzdecken in Zwischenräumen übereinanderflossen. Der Kontakt der einzelnen Lagen war kein vollkommener. In die minimalen Räume konnte später Luft eindringen. Diese klärte dann die ursprünglich trüben Harzmassen zu beiden Seiten.

R. E. Lg.

**Fischer, H., Experimentelle Studien über die Entstehung der Sedimentgesteine.** (Monatsber. d. Deutsch. Geol. Ges. 62, 247—260, 1910.)

Bildung künstlicher Oolithe durch Fällung von wasserhaltigem Ammoniummagnesiumkarbonat beim Zusammenbringen von  $MgSO_4$  oder  $MgCl_2$  mit überschüssigem  $(NH_4)_2CO_3$ . Eine besondere Art von Ooiden stellen diejenigen dar, welche sich in solchen Lösungen um aufsteigende Gasbläschen herum bilden.

R. E. Lg.

**Fliegel, G., Ueber tiefgründige chemische Verwitterung und subärische Abtragung.** (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 65, 387—404, 1913.)

An den angeführten Orten kann die Verwitterungszone wahrscheinlich deshalb so tief unter den jetzigen Grundwasserspiegel heruntergehen, weil die Gebiete in früherer Zeit viel höher lagen. Dies kommt auch dort in Betracht, wo man den seit F. Cornu kolloidchemisch so interessanten braunen Glaskopf unter dem Wasserspiegel antrifft. Denn nach W. Bornhardt könnte dieser nur aus verdunstenden Sickerwässern, also in luftgefüllten Hohlräumen, ausgeschieden worden sein. [Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch bei einigen tropfsteinähnlichen Erzen die Warnungen angebracht sind, welche Ref. in einer Arbeit über „Pseudostalaktiten und Verwandtes“, Geol. Rundschau 5, 241 bis 246, 1914, aussprach. D. h. manche könnten auch innerhalb des Wassers entstanden sein. Eine Zusage Bornhardt's an den Ref. scheint darauf hinzudeuten, daß auch dieser jetzt eine solche Möglichkeit nicht mehr ausschaltet.]

R. E. Lg.

## Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

**Friedberger, E., u. T. Kumagai, Ueber hämolytische und bakterienabtötende Wirkung chemisch indifferenten und unlöslicher anorganischer kolloider Substanzen.** (Zeitschr. f. Immunitätsf. u. exp. Ther. 13, [I], Heft 2, 1912.)

In vitro bewirken Kaolin, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxyd, Talkum, welche in physiologischer Kochsalzlösung suspendiert sind, eine starke Hämolyse der roten Blutkörperchen von Mensch, Pferd, Rind, Hammel, Schwein, Meerschweinchen, Hund, Taube, Frosch. Im Gegensatz zur Saponinhämolyse wirkt Cholesterin nicht hemmend. Die Hämolyse wird durch Serum gehemmt. Diese hemmende Wirkung wird durch Erhitzen auf  $56^\circ$  nicht aufgehoben. Von den Serumfraktionen wirkt Globulin stärker hemmend als Albumin. Auch

Gelatine und Agar hemmen. Das hemmende Prinzip wird dem Serum durch Kaolin entzogen.

Diese Hämolyse ist bedingt durch eine Eiweißadsorption auf dem Kaolin. Sie wird im Gegensatz zu der Hämolyse durch Kieselsäure durch Lezithin nicht komplettiert, sondern gehemmt.

Die Wirkung des Kaolins auf Bakterien wird nur in dem Satz angedeutet, daß „immerhin eine deutliche abtötende Wirkung nachzuweisen“ sei. R. E. Lg.

**Friedberger, E., u. R. Tsuneoka, Weitere Beiträge zur Wirkungsweise des Kaolins und anderer chemisch indifferenten und unlöslicher anorganischer kolloider Substanzen.** (Zeitschr. f. Immunitätsf. u. exp. Ther. 20, [I], Heft 4, 1913.)

In vivo führen intravenöse Injektionen von Kaolin (in physiologischer Kochsalzlösung) bei Tieren zu stürmisch verlaufenden Vergiftungen, welche an Anaphylaxie erinnern. Es handelt sich dabei nicht um die Wirkung von löslichen Verunreinigungen und nicht um einfache Embolien, sondern um eine Adsorption gewisser Bestandteile lebenswichtiger Zellen. Die gleichen Stoffe wirken wie bei der Hämolyse entgiftend. Zwischen aktivem und inaktivem Serum besteht bezüglich der Wirkung auf das Kaolin kein wesentlicher Unterschied.

R. E. Lg.

**Hausmann, M., Die Schwefelwasserstoffabgabe tierischer Organe. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfhydrylgruppe der Eiweißkörper.** (Verh. d. Schweiz. Naturf.-Ges. 1915 [II], 180.)

Die  $H_2S$ -Abspaltung aus der Sulfhydrylgruppe erfolgt nur bei denaturiertem Eiweiß. Versetzt man Hühnereiweiß mit Polysulfiden, so tritt  $H_2S$ -Abgabe ein, wenn man es mit Alkohol oder Phenol zur Koagulation bringt.

R. E. Lg.

**Pfeiffer, T., u. Simmermacher, Vergleichende Versuche über die Ausnutzung der Phosphorsäure und des Stickstoffs durch die Pflanzen.** (Landwirtsch. Versuchsstat. 88, 445—463, 1916.)

Wenn die Phosphorsäure viel weniger als der Stickstoff der Düngemittel ausgenutzt wird, so scheint dies mit der höheren Adsorption der ersteren durch den Ackerboden in Zusammenhang zu stehen. Denn wenn diese Adsorption durch Verwendung eines anderen Mediums ausgeschaltet und gleichzeitig reichlich Wasser zugeführt wurde, verminderte sich die Differenz in der Aufnahme der beiden Stoffe auf 10 Proz.

R. E. Lg.

**Friedberger, E., A. Lurà, O. A. Cederberg u. G. Castelli, Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der anaphylaktischen Vergiftung mit besonderer Berücksichtigung der Anaphylatoxinvergiftung. Ueber Anaphylaxie. XXXVII. bis XLII. Mitt.** (Zeitschr. f. Immunitätsf. u. exp. Ther. 18, [I], Heft 3, 1913.)

Die von Bordet beobachtete Anaphylatoxinabspaltung aus Agar beruht auf dessen Eiweißgehalt. Die hierfür aufgestellte Adsorptionstheorie ist so lange zurückzuweisen, bis die Giftbildung mit N-freien Kolloiden gelingt. [Vgl. Sachs und dessen Mitarbeiter.] Kolloide Kieselsäure macht das Serum nicht giftig.

R. E. Lg.

**Lillie, R. S., Vermehrung der Permeabilität für Wasser, welche auf die normale und künstliche Befruchtung der Seeigelleier folgt.** (Americ. Journ. of Physiol. 40, 249—255, 1916.)

Diese Permeabilität nimmt nach der Befruchtung zu.

R. E. Lg.

## Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Auerbach, L., **Galalith zur Tubulisation der Nerven nach Neurolysen und Nervennähten.** (Münch. Mediz. Wochenschr. 62, 1457—1458, 1915.)

Verwendung des durch Formaldehyd gehärteten Kaseins, um bei Nervenrennung durch Schußverletzung die Nahtstelle gegen Verwachsung mit der Umgebung zu schützen. R. E. Lg.

Dufaux, **Ueber das neue antigonorrhoeische Injektionsmittel Choleval in fester, haltbarer Form.** (Münch. Mediz. Wochenschr. 62, 1320—1321, 1915.)

Das mit gallensaurem Natrium als Schutzkolloid hergestellte kolloide Silberpräparat enthält in fester Form 10 Proz. Silber. Gonokokkenreinkulturen werden dadurch etwas langsamer abgetötet als durch gleich starke Protargollösung. Zur Behandlung der Urethritis gonorrhoeica kommen 0,25 bis 1,5 prozentige Lösungen in Anwendung. R. E. Lg.

Dungern, v., **Ueber Serodagnostik der Syphilis mit chemischen Substanzen (Koagulationsreaktion).** (Münch. Mediz. Wochenschr. 62, 1212—1213, 1915.)

Erhitzt man Serum, das eine positive Wassermann-Reaktion gibt, mit einer Mischung von Indigo, Seignettesalz und Natronlauge, so gerinnt es gelatinös. Bei negativer Reaktion bleibt es dagegen flüssig. R. E. Lg.

Kelemen, G., **Ueber Tierkohlebehandlung bei Truppen in der Front.** (Münch. Mediz. Wochenschrift 62, 1378, 1915.)

Günstige Erfolge mit einer einmaligen Gabe von 15 g Carbo sanguinis, mit Wasser angerührt, bei leichteren, fieberlosen Fällen von Darmkatarrhen. R. E. Lg.

Salomon, **Die neue Wundbehandlung mit Beregran.** (Berl. klin. Wochenschr. 52, 941—946, 1915.)

Beregran ist ein wachsartiges Gemisch von Kautschukharz mit niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffen wie Paraffin, Vaseline, Zeraten. Es bewirkt starke Hyperämie, die günstig wirkt bei Gelenkentzündungen, Furunkeln usw. R. E. Lg.

Scholz, H., **Bemerkungen zur Symptomatologie und Therapie des Unterleibstyphus.** (Deutsch. Mediz. Wochenschr. 41, 1456—1459, 1915.)

Verf. versuchte eine Abänderung der Stumpfschen Adsorptionstherapie, indem er Bolus alba mit der zwei- bis dreifachen Menge Kartoffelmehl reichte. Manchmal waren die Erfolge bei profusen Durchfällen bei Typhus abdominalis gut. Gewöhnlich traten jedoch zwei bis drei Tage nach Aussetzen der Medikation die Durchfälle wieder auf. R. E. Lg.

Voigt, J., **Einige Richtlinien für die therapeutische Verwendung des kolloiden Silbers.** (Münch. Mediz. Wochenschr. 62, 1247, 1915.)

Das injizierte Silberhydrosol soll nicht isotonisch gemacht werden, weil sich damit der Dispersitätsgrad und die Wirksamkeit vermindert. Ueber 0,5 prozentige Lösungen sollte man nicht hinausgehen. Kollargol verschwindet bald aus der Blutbahn und lagert sich besonders in Leber, Knochenmark und Milz ab. Von subkutanen und intramuskulären Injektionen ist abzuraten, weil das Silber dann zu langsam ins Blut gelangt. Sehr häufig, allerdings nicht immer, sah Verf. gute Erfolge bei septischen und pyämischen Fiebererscheinungen. R. E. Lg.

## Arbeiten technischen Inhalts.

### a) Glühlampenfabrikation.

Albrecht, **Die Herstellung von Trockenbatterien für elektrische Taschenlampen.** (Zentral-Ztg. f. Opt. u. Mech. 38, 2—5, 1917.)

Beschreibung der Verfahren zur Herstellung der Trockenbatterien, bei welchen die Erregerflüssigkeit durch poröse Stoffe aufgesaugt ist, oder bei welchen sich dieselbe in einer Gallerte aus Kieselsäure oder anderen Stoffen befindet. R. E. Lg.

Ellis, C., **Polarisator aus kolloidem Mangandioxyd.** (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 35, 547, 1916.)

Kaliumpermanganatlösung wird mit alkalischer Glukoselösung zu kolloidem  $MnO_2$  reduziert. Das Sol erstarrt bald zu einer Gallerte, die allmählich Flüssigkeit abgibt (Absorptionsrückgang) und in Stücke zerfällt. Entweder verwendet man diese geschrumpfte Masse zur Polarisatorbereitung, oder man verkittet die zehnfache Menge Pyrolusitpulver (= natürliches  $MnO_2$ ) und etwas Graphit mit der Gallerte. R. E. Lg.

### b) Metallurgie.

Czochralski, J., **Metallographische Untersuchungen am Zinn und ihre fundamentale Bedeutung für die Theorie der Formänderung bildsamer Metalle.** (Internat. Zeitschr. f. Metallogr. 8, 1 bis 40, 1916.)

Bei den Veränderungen der Metalle durch mechanische Deformationen pflegte man bisher hauptsächlich auf die Umänderungen des Dispersitätsgrades der Kristallkörner zu achten. Wichtiger sind aber die Umlagerungen im Raumgitter. Besonders beim Verbiegen von Zinn läßt sich das Umspringen in Zwillingstellungen beobachten. Dadurch kommt auch das „Zinneschrei“ zustande. [Daß sich ein aus Zwillingen zusammengesetztes Individuum in mancher Beziehung ähnlich wie höher disperses Material verhält, hat auch K. Endell beim „Geysirit“ von Usingen, d. h. einem nach Schwerspat pseudomorphem Quarz, wahrscheinlich gemacht. Ref.] R. E. Lg.

### c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Binns, Ch. F., **Zur Bezeichnung der Tone und Kaoline.** (Trans. Amer. Ceram. Soc. 14, 815—821, 1912.)

Je nachdem man das Material vom mineralogisch-geologischen oder vom chemisch-keramischen Standpunkt aus betrachtet, ist eine Verschiedenheit der Bezeichnung berechtigt. Als Kaolinit sollte nur kristallisiertes Aluminiumhydrosilikat von der Formel  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  bezeichnet werden. Kaolin ist dagegen die natürliche, primäre Lagerstätte von weißbrennendem Material. Stoffen von unbestimmter Beschaffenheit sollte man keinen mineralogischen Namen geben. R. E. Lg.

### d) Photographie.

Meusser, **Verbesserung von Lumières Tonung von kolloidem Schwefel.** (Phot. Rundschau 54, 35, 1917.)

Das fertige Bromsilberbild kommt in eine 20 prozentige Lösung von Natriumthiosulfat, dann in ein Säurebad, z. B. 1 prozentiges  $HCl$ . Nach 10 Minuten langem Wässern folgt die Behandlung mit 1 prozentigem Ferrizyankalium, darauf Wässerung. R. E. Lg.



## e) Färberei.

Micksch, K., **Färben von Kunststoffmassen.** (Kunststoffe 6, 235, 1916.)

Ein matter Ueberzug auf Kunstleder läßt sich erzielen mit einer Emulsion einer Karrahenabkochung mit wenig Leinöl, der etwas Chinaclay zugesetzt ist. Sie wird mit einem wollenen Lappen aufgetragen und stark verrieben.

R. E. Lg.

## g) Kautschukchemie.

Frenzel, W., **Ueber den Elastizitätsgrad von gummierten Ballonstoffen.** (Gummi-Ztg. 30, 800 bis 801, 1916.)

Im allgemeinen nimmt die Bruchfestigkeit des Gewebes zu, wenn man Baumwoll-, Leinen- oder Ramiegewebe mit Kautschuk imprägniert und vulkanisiert. Die Bruchdehnung ändert sich dabei kaum. Die Reißlänge vermindert sich, weil das Quadratmetergewicht zugenommen hat. Die Elastizität wird deutlich gesteigert.

R. E. Lg.

## h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Andrés, **Tapeziererleim.** (Farben-Ztg. 22, 299, 1916.)

Empfehlung eines Zusatzes von tierischem Leim oder geschmolzenem dicken Terpentin zum Stärkekleister.

R. E. Lg.

Anonym, **Klebmittel (Kitte) für Schuhfabrikation.** (Farben-Ztg. 22, 351 u. 375, 1916/17.)

Der fadenziehende „Schusterpapp“ wird hergestellt, indem man Gerstenschrot mit wenig Wasser bei 30–40° gären läßt. Die vorher körnige Masse wird dadurch dickflüssig und fadenziehend.

Ein trockner Kleber wird nach einem Verfahren von E. Donath dadurch hergestellt, daß man gasförmige schweflige Säure 10 Minuten auf Kleber einwirken läßt.

D. R. P. 276661 berichtet, daß durch Zusatz von Oxalsäure die Löslichkeit von Zelluloid in Azeton um mehr als das Zehnfache gesteigert wird. Mit einer solchen zelluloidreichen und doch dünnflüssigen Lösung ist es möglich, das Leder so (unter Druck) zu verkleben, daß ein Nähen oder Nageln der Schuhe unnötig wird.

R. E. Lg.

## i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Heermann, P., **Zur Frage des Zinnersatzes in der Seidenbeschwerung.** (Chem. Ztg. 40, 689, 1916.)

Gerbstoffe kommen nicht in Betracht, da sie die Seide durch eine einmalige Behandlung völlig abtätigen. Alle bisherigen Versuche mit Metallbeizen (Al, Pb, Zn, Zr, Ba, Ce, Wo, Fe, Cr, Cu usw.), sowie mit Kieselsäure und Silikaten, haben immer wieder die außerordentliche Ueberlegenheit des Zinns als Grundier- oder Primär-Beschwerungsbeize erwiesen. Beim Zinn-Phosphat-Silikat-Verfahren beträgt schon jetzt der Zinngehalt nur etwa  $\frac{1}{8}$ . Heermann regt zu Versuchen an, in ähnlicher Weise den Gehalt noch weiter zu vermindern. „Durch Einführung neuer Kuppelungskörper müßten die günstigsten Bedingungen für recht große Komplex- und Adsorptionsbildungen ausfindig gemacht werden, die sich weniger durch großes Gewicht als durch großes Volumen und günstige Beeinflussung der Gesamteigenschaften der beschwerten Seide auszeichnen müßten.“

R. E. Lg.

Pomeranz, M., **Das Wasserdichtmachen der Militärstoffe.** (Färber-Ztg. 26, 171, 1915.)

Bei häufiger Befeuchtung mit Wasser nimmt die dichtende Wirkung der Stoffe ab. Darauf ist bei der Prüfung besonders Rücksicht zu nehmen.

R. E. Lg.

Sauer, O., **Ueber einen chemischen Nachweis von Schädigungen der Wolle.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 1, 424, 1916.)

Behandelt man Wolle mit einem Gemisch von  $H_2O_2$  und KOH, so geht viel mehr stickstoffhaltige Substanz in Lösung, wenn die Wolle monatelang dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen war, als bei nicht bestrahlter Wolle.

R. E. Lg.

Schmidt, A., **Wasserdichte Baumwollstoffe.** (Färber-Ztg. 26, 260–261, 1915.)

Die Furcht vor der Verwendung der schwefelsauren Tonerde ist wahrscheinlich unbegründet. (Vgl. dagegen E. Kraus, Färber-Ztg. 27, 241–243, 1916.) Schwefelsäure, die abgespalten werden sollte, wird doch durch das nachfolgende Wasserbad neutralisiert. Ob basisch ameisensaure oder essigsäure Tonerde wirklich unverändert auf der Faser fixiert wird, wie Bochter meint, ist noch fraglich. Denn die Vorgänge, die sich beim Erwärmen und beim Trocknen dieser Lösungen auf der Faser abspielen, sind noch zu wenig bekannt.

R. E. Lg.

## k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Kronstein, A., **Fette Oele im Lichte der mesomorphen Polymerisation.** (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 722–732, 1916.)

Ehe Holzöl (von *Elaeococca vernicia*) durch Erhitzen vollkommen gelatinisiert ist, läßt sich aus dem Dicköl ein fester Körper isolieren, der zum Ausgangsmaterial in einem polymeren Verhältnis steht. Er wird als Zwischenprodukt bezeichnet, da er aus der Gallerte durch Lösungsmittel nicht mehr isolierbar ist. Ein derartiger Vorgang wird als mesomorphe Polymerisation bezeichnet.

Die Gegenwart von nicht polymerisationsfähigen Körpern in gerinnbaren Mischungen äußert sich in einer Verzögerung oder Verhinderung der Gallertbildung. Ändert man in einer nicht mehr gerinnenden Mischung das Verhältnis zugunsten des polymerisierbaren Stoffes, so tritt wieder Hitzegerinnung ein.

Alle fetten Oele sind als Mischungen von polymerisationsfähigen und polymerisationsunfähigen Glycerinestern aufzufassen. Gelingt die Gallertbildung nur bei Holz- und Rizinusöl, so ist nur das ungünstige Mischungsverhältnis der anderen daran schuld.

Wichtig ist die hier festgestellte Möglichkeit einer Depolymerisation des Endprodukts: Eine durch Erhitzen entstandene Holzölgallerte wurde erkalten gelassen. Bei abermaligem Erhitzen schmolz die Gallerte und verwandelte sich in ein Dicköl, welches auch nach dem Erkalten flüssig blieb. Durch weiteres Erhitzen konnte dieses Dicköl genau so wieder zum Gerinnen gebracht werden wie das Ausgangsmaterial. Der Schmelzprozeß und die erneute Gelatinierung ließ sich bei einiger Vorsicht beliebig oft wiederholen.

R. E. Lg.

Pomeranz, H., **Die Beziehung zwischen der Natur der Seifen und Echtheit und Dauerhaftigkeit der mit ihrer Hilfe erzielten Wasserdichtigkeit von Geweben.** (Zeitschr. f. d. ges. Textil-Ind. 19, 320, 1916.)

Dazu wird die Verwendung einer sauren Kaliseife empfohlen, weil sich darin auch andere wasserabstoßende Mittel, wie Paraffin und Vaseline, leicht emulgieren lassen.

R. E. Lg.

Philip, A., **Die Nichtemulgierungszahlen der mineralischen Schmieröle für Dampfturbinen.** (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 34, 697—701, 1915.)

Neigen die für Dampfturbinen benutzten Schmieröle zu Emulsionsbildungen, so ist dies ungünstig. Deshalb ist eine Prüfung in dieser Beziehung angebracht. Dazu werden gleiche Volumina des Oels und Wassers bei 100° eine bestimmte Zeit verrührt und dann einen Tag lang stehen gelassen. Die Menge des wieder abgeschiedenen Oels gibt dann die Zahl an. Es sollten sich nicht mehr als 10 Proz. emulgieren lassen. Ein durch ungenügende Reinigung zurückgebliebener Bitumengehalt steigert die Emulgierbarkeit. Ebenso wirken zuweilen fette Öle.

R. E. Lg.

Reclaire, A., **Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie der Terpene und der ätherischen Öle für die Jahre 1914 und 1915.** (Chem.-Ztg. 40, 1000—1001, 1916.)

Ein Vorschlag von Albright (Journ. Am. Chem. Soc. 36, 2188, 1914), die Wasserstoffzahl der ätherischen Öle, d. h. die Anzahl ccm Wasserstoff, die von 1 g bei Gegenwart von kolloidem Palladium aufgenommen werden, zu bestimmen, wird vom Verf. als unbrauchbar abgelehnt.

R. E. Lg.

Ruckdeschel, W., **Ueber Melanoidine und ihr Vorkommen im Darmmalz.** (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 37, 430—432, 1914.)

Die Melanoidine sind typische Emulsionskolloide. Elektrolyte flocken sie irreversibel aus. Ein Ueberschuß von Glukose wirkt hierbei als Schutzkolloid.

R. E. Lg.

Schwarzenstein, **Schmiermittlersatz.** (Centralztg. f. Opt. u. Mech. 37, 476, 1916.)

Empfehlung der Verwendung von feinst verteiltem Talk an Stelle von Graphit.

R. E. Lg.

Winkelmann, H., **Die Verwendung und Bewertung starrer Maschinenfette in chemischen Betrieben.** (Braunkohle 14, 499—503, 1915.)

Es handelt sich um schmalzartige Gemische von Mineralölen und Kalkseifen mit einem Wassergehalt, der 4 Proz. nicht übersteigen soll. Sie werden dort angewandt, wo flüssiges Öl sich nicht in den Lagern halten würde. Kalkseife darf nicht unnötig viel hineingebracht worden sein. Füllstoffe sollen fehlen.

R. E. Lg.

#### *l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.*

Lüers, H., **Beiträge zur chemischen Kenntnis des Malzes, besonders der Lipoide.** (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 38, 97, 106, 116, 123, 1915.)

Bei der Extraktion des Malzes mit organischen Lösemitteln gehen eine Anzahl Lipoide in Lösung. Die Phosphatide nehmen eine gewisse Menge Zucker auf, obgleich dieser in den betreffenden Lösemitteln unlöslich ist. Es handelt sich dabei um eine Adsorption des Kohlehydrats durch das kolloid gelöste Phosphatid.

R. E. Lg.

Moufang, E., **Ueber eine spezifische Wirkung „toter Hefe“.** (Allgem. Zeitschr. f. Bierbr. 44, 407 bis 408, 1916.)

Wenn Methylenblaulösung durch tote Hefe entfärbt wird, handelt es sich nicht um eine Adsorption, sondern um einen chemischen Prozeß. Die reduzierte Methylenblaulösung wird bei der Berührung mit dem Luftsauerstoff wieder blau.

R. E. Lg.

*m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.*

Grosse-Bohle, **Der Nachweis von Kakao-fälschungen durch Schalenzusatz nach Art und Menge.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 28 [III], 686 bis 687, 1915.)

Der Nachweis der Schalen nach dem Verfahren von Filsinger gelingt dann nicht mehr, wenn die Dispersität des Pulvers eine sehr hohe wird. Deshalb werden jetzt für die Fälscher immer feiner vermahlende Mühlen geschaffen.

R. E. Lg.

Mohs, K., **Zur Bestimmung des Fettgehalts der Trockenvollmilch.** (Zeitschr. f. d. ges. Getreidew. 8, 37—41, 1916.)

Verf. machte die Beobachtung, daß eine aufbewahrte Trockenvollmilch fast 3 Proz. weniger Fett an Äther abgab, wie anfangs. Die sich ausscheidenden Eiweißstoffe adsorbieren nicht allein Fett, sondern umhüllen es auch und schützen so einen Teil vor der Ätherextraktion. Führt man bei der Analyse zuerst mit verd. HCl eine Hydrolyse des Eiweißes herbei, so wird das Fett wieder freigesetzt.

R. E. Lg.

Paul, Th., **Die Entwässerung des Weines mit Dikaliumtartrat.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 30 [III], 44—45, 1917.)

Das gewöhnliche destillierte Wasser ist, wenn es etwas aufbewahrt war, von etwas dumpfem Geschmack, und deshalb für diese Zwecke nicht brauchbar. Es mußte erst über frisch geglähtes Holzkohlenpulver filtriert werden.

R. E. Lg.

Rammstedt, O., **Untersuchungsergebnisse verschiedener Weizenarten verglichen mit der Gebäckgröße.** (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 21, 306, 321, 337, 1915.)

Für die Backfähigkeit ist es günstig, wenn das Mehl einen bestimmten Gehalt an Albumin und Globulin enthält. Sowohl mehr wie weniger ist ungünstig.

R. E. Lg.

#### *p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.*

Bethe, H., **Gewebspermeabilität und H-Ionenkonzentration.** (Wiener Mediz. Wochenschr. 1916, Nr. 14.)

„Farbstoffadsorption und H-Ionenkonzentration“ würde den Inhalt besser charakterisieren. Denn auch Bethe legt auf die Speicherung hauptsächlich Gewicht. Zwar kommt auch die Permeabilitätsfrage dann in Betracht, wenn die Farbstoffe zu wenig dispers sind. Aber bei diesem spielt die Aenderung der H-Ionenkonzentration nur dann eine Rolle für die Permeabilität, wenn dadurch der Dispersitätsgrad ein höherer wird.

Eine Anreicherung des Farbstoffs in den Geweben erfolgt weit seltener durch eine chemische Umsetzung (Bethe nennt die Gerbsäure als solches Fällungsmittel) als durch Adsorption. Hierfür ist die H-Ionenkonzentration je nach der basischen oder sauren Natur des Farbstoffs von großer Bedeutung:

Durch eine Gelatinegallerte werden aus neutraler Lösung fast alle basischen Farbstoffe viel stärker adsorbiert als saure Farbstoffe. Basische Farbstoffe werden noch besser aus schwach alkalischer ( $C_H=10^{-9}$ ) Lösung adsorbiert, dagegen hundertmal schlechter aus schwach saurer ( $C_H=10^{-4}$ ). Umgekehrt ist es bei sauren Farbstoffen.

Die Endkonzentration des Farbstoffs in der Gelatinegallerte ist bei sauren Farbstoffen in alkalischer



Lösung oder bei basischen Farbstoffen in saurer Lösung geringer als diejenige der Außenlösung, sodaß hier eine Art negativer Adsorption vorzuliegen scheint.

Nur ist allerdings die Frage berechtigt, ob man aus diesen Versuchen mit Gelatinegallerten (das gleiche gilt für koaguliertes Eiweiß oder Agargallerten) Schlüsse auf die Gewebe ziehen darf. Denn zunächst sind in letzterem die für die Adsorption in Betracht kommenden Kolloide nur teilweise in der Gel-, häufiger dagegen in der Solform. — Dieses Bedenken kann schwinden. Denn B e t h e weist nach, daß eine (warme) Gelatine-lösung (im Dialysator) sich ebenso verhält wie die Gallerte.

Dagegen besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Versuchen mit Gelatine und denjenigen mit lebenden Zellen [B e t h e geht hier nicht auf das Verhalten fixierter oder abgestorbener Gewebe ein] aus folgendem Grunde: In der Gelatine stellt sich die gleiche H-Ionenkonzentration wie in der Außenflüssigkeit ein. [Wenn man die Ionen-Adsorption nicht berücksichtigt. Ref.] Dagegen bleibt sie bei lebenden Zellen (infolge der meist vorhandenen Undurchlässigkeit der Plasmahaut für H-Ionen) konstant. Bei letzterer haben wir also im Innern, wo es für die Adsorption in Betracht kommt, gar nicht jene Konzentration, die man bei der Gelatine in Rechnung setzen kann.

Eine diesbezügliche Untersuchung, welche die natürliche Reaktion der lebenden (d. h. noch zur Plasmolyse fähigen) Zellen berücksichtigte, ergab das Folgende, was mit den bisherigen Feststellungen doch übereinstimmt:

1. Alle Zellen, welche sich mit basischen Farbstoffen stark färbten, saure aber nicht sichtbar aufnehmen, zeigten neutrale oder schwach alkalische Reaktion. Es sind dies die meisten tierischen Zellen und die Zellen vieler pflanzlicher Objekte.

2 Fast ohne Ausnahme besaßen die Zellarten, die saure Farbstoffe aufnehmen, deutlich saure Reaktion. (Zellen mancher Blüten und Früchte, Blutzellen von Asziden und gewisse Zellen im Blut von Seesternen.) Bei den von Küster und Ruhland benutzten Objekten war dies ebenfalls meistens der Fall. In den meisten sauren Zellen ist die H-Ionenkonzentration so gering, daß basische Farbstoffe noch gut gespeichert werden, auch wenn anscheinend keine Substanzen vorhanden waren, die eine chemische Fällung bedingen (z. B. die schwach sauren runden Blutzellen der Asziden). Manchmal überwiegt aber die Adsorption der sauren Farbstoffe (z. B. bei den stark sauren maulbeerförmigen Blutzellen des gleichen Tiers).

Daß das Eindringen der sauren Farbstoffe in neutrale Zellen nicht gestört sei, konnte B e t h e nachweisen. Für das Ausbleiben der Färbung könnte aber (nach Pfeffer) noch in Betracht kommen, daß diese Zellen reduzierende Substanzen abgeben. Manches spricht hiergegen. Aber die Frage ist noch nicht ganz geklärt.

3. Amphotere Farbstoffe (z. B. solche aus der Reihe der Oxazine und Rhodamine) werden stets gespeichert.

4. Zellen, deren Innenreaktion durch die Reaktion des äußeren Mediums beeinflußt werden kann, können

bezüglich der Färbbarkeit umgestimmt werden. Infusorien des Froschdarms, welche neutrale Reaktion besitzen und außerhalb des Darms nie saure Farbstoffe adsorbieren, tun dies in schwach sauren Lösungen wohl.

R. E. Lg.

Goenes, E. u. F. Sternberg, **Ueber eine neue und schnelle Methode des Nachweises der Spirochaete pallida in den Geweben.** (Berl. klin. Wochenschr. 50, 2282—2283, 1913.)

Durch eine besondere Art der Silberimprägnation können die Spirochäten in den Geweben in 35 Minuten nachgewiesen werden. Es handelt sich um eine Modifikation des Verfahrens, welches R. E. Liesegang (Kolloidchem. Beih. 3, 1, 1911) angegeben hatte. D. h. durch Zugabe eines Schutzkolloids für das naszierende Silber wird die Bildung der störenden Niederschläge verhindert.

Formolhärtung. Herstellung von 5—8  $\mu$  dicken Schnitten auf dem Gefriermikrotom oder nach der Zelloidineinbettung. Auswaschen in destilliertem Wasser. Bekeimung während 30 Minuten bei 35° in 1prozentiger  $\text{AgNO}_3$ . Ueberführung in 2,5prozentige  $\text{AgNO}_3$ , welchem etwas Gelatine und Gummiarabikum zugesetzt wird. Entwicklung durch Zusatz von Hydrochinonlösung bis die Schnitte dunkelbraun sind. Herausnehmen, ehe das Silber sich abscheidet. Fixierung in 10prozentigem Natriumthiosulfat. Auswaschen. Ueberführung in der bekannten Weise in Kanadabalsam.

In luetischen Lebern und primären Sklerosen erschienen so die Spirochäten tiefschwarz in der typischen Größe und Gestalt.

R. E. Lg.

## Notizen.

**Berichtigung.** In der Arbeit von W. Moeller, „Rhythmische Diffusionsstrukturen in Gelatinesalz-gallerten“ in Kolloid-Zeitschrift 20, Heft 5, ist auf Seite 247 rechte Spalte, 3. Zeile von unten, ein Druckfehler unterlaufen. Es wird da geschrieben: „Das ganze System fließt dabei in Form einer Quelle“; es muß dieses heißen: „Das ganze System fließt dabei in Form einer Quelle“.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift resp. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

### A. Kolloid-Zeitschrift:

- L. Berczeller: Untersuchungen über die Oberflächenspannung von Kolloiden.
- Wo Pauli und J. Matula: Die physikalisch-chemische Analyse des Eisenoxydsols.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie. XLVI. Zur Lichtreife des Jodsilbers und des Quecksilberjodids. — XLVII. Ueber die Verringerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers durch Halogenabsorptionsmittel.
- L. Paul: Ueber die kolloide Natur des Kolophoniums.

### B. Kolloidchemische Beihefte:

- Martin H. Fischer: Diagnose, Prognose und Behandlung bei Nephritis.
- J. Reitstoecker: Ueber die Darstellung kolloider Goldlösungen nach dem Keimverfahren.

# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 18.—

## Die physikalisch-chemische Analyse des Eisenoxysols.

(Ein Beitrag zur allgemeinen Kolloidchemie.) (Eingegangen am 18. Juni 1917.)

Von Wolfgang Pauli und Johann Matula (Wien).

(Ausgeführt mit Unterstützung der Fürst Liechtensteinspende.)

Neben der starken Anziehung, welche die Kolloidchemie zum nicht geringen Teile infolge ihrer biologischen und technischen Bedeutung auf zahlreiche Forscher ausgeübt hat, begegnet sie vielfach einer abwartenden oder selbst ablehnenden Haltung im Kreise der Chemiker und Physikochemiker. Diese Zurückhaltung erscheint uns mitbegründet in der ungenügenden, dem raschen Wachstum des neuen Gebietes nur allmählich folgenden Klärung wichtiger in der Kolloidchemie viel verwendeter Begriffe und in einer häufig nicht scharf genug bewußten Unsicherheit in den Schlußfolgerungen, zu denen die in der Kolloidchemie geübten Methoden gelegentlich führen.

In dieser Hinsicht geben anscheinend zwei Umstände vor allem zu Bedenken Anlaß, die allzuweite Ausdehnung der Begriffe Adsorption und Adsorptionsverbindung, und der mehr oder minder große Einfluß, den die alte Nägelsche Mizellarhypothese auf die Arbeitswege und Auffassungen mancher Kolloidforscher gewonnen hat.

In der vorliegenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde die indirekte Methodik einer physikalisch-chemischen Analyse des Kolloides nach Zerlegung des Sols durch Dialyse oder Ultrafiltration möglichst beiseite gelassen, und bei entsprechender Anpassung der Verfahren die physikalisch-chemi-

sche Konstitution in Metalloxyd<sup>2)</sup>, vorwiegend in Eisenhydroxydsolen, unmittelbar zu bestimmen gesucht. Dabei hat es sich erfreulicherweise herausgestellt, daß bei diesen Repräsentanten einer großen Klasse von Kolloiden die Verhältnisse in den Hauptzügen einfacher und den typischen Elektrolyten verwandter liegen als gemeinhin angenommen wird.

### I.

Sieht man von den Lösungen gewisser hochmolekularer Körper, wie mancher Proteine und höherer Kohlehydrate ab, so darf es als feststehend gelten, daß das Vorhandensein einer elektrischen Ladung eine Bedingung für die Lösungsstabilität von Kolloidteilchen bildet. Diese Ladung wird gegenwärtig wohl allgemein als Ergebnis eines Ionisationsvorganges betrachtet. Ob man nun diesen im einzelnen Falle als Dissoziation eines Elektrolyten unter Bildung eines kolloiden Ions ansieht oder auf das Verhalten der Teilchen als Elektroden kleinster Dimension mit einer elektrolytischen Lösungstension im Sinne von Nernst zurückführt oder schließlich als Produkt einer Anlagerung von Ionen an die dispersen Teilchen (sog. Ionenadsorption) auffaßt, stets wird eine ebenso große Anzahl entgegengesetzter Ladungen, an freie Ionen gebunden, in dem Dispersionsmittel zugegen sein, als von den kolloiden Teilchen getragen werden.

<sup>1)</sup> Ein Teil der hier angegebenen und zahlreiche nicht veröffentlichte Versuche wurden gemeinsam mit Frä. Regina Meller ausgeführt.

<sup>2)</sup> Die Versuche an Zeroxydsolen werden hier nicht mitgeteilt.



Für die elektropositiven Metalloxydsol gilt es daher festzustellen, welche Anionen in der Solflüssigkeit den Kolloidionen korrespondieren.

Vergegenwärtigen wir uns die Herstellungsweise etwa eines Eisenoxydsols, so handelt es sich dabei um Hydrolyse eines Ferrisalzes, z. B. des Chlorids, durch Verdünnung entweder unter Abdialyse der entstehenden Säure oder mit Abstumpfung derselben, meist durch Ammoniak und Exosmose des gebildeten Ammoniumsalzes. Als Anionen kommen dann im Sol in erster Reihe Chlorionen oder OH-Ionen in Betracht, welche letzteren dem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  entstammen würden. Beide Vermutungen sind auch aufgestellt worden, die erstere namentlich in den Arbeiten von Duclaux<sup>3)</sup>. Als experimentelle Grundlage dafür wird von Duclaux der analytische Chlornachweis im Sol und die äquivalente Substituierbarkeit des Chlors durch zugesetzte Anionen stark fallender Elektrolyte angesehen. W. Ruer<sup>4)</sup> verwertet in dem gleichen Sinne die chemische Chlorbestimmung im ungewechselten Dialysat des Sols. Dem analytischen Befunde im Sol kommt naturgemäß keinerlei Beweiskraft für das primäre Vorhandensein von freien Chlorionen zu. Der Nachweis von Chlorionen im Dialysat gestattet wiederum keinen sicheren Rückschluß darauf, ob der Chlorionengehalt des Sols genügend groß ist, um dessen elektrisches Verhalten zu erklären. Denn mit der Dialyse kann eine Gleichgewichtsstörung im Sol einsetzen (s. u.), welche neue Verhältnisse schafft.

Wir haben die Frage nach der Natur der Anionen des Eisenoxydsols durch direkte potentiometrische Untersuchung von aus Ferrichlorid und -nitrat gewonnenen Solen zu entscheiden versucht.

**Methodik.** Eine zuverlässige elektrometrische Messung der H- und Cl-Ionen in diesen Solen erfordert die Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln. Zunächst kann als allgemeine Regel hingestellt werden, daß Messungen in frischen Solen infolge Veränderungen der Elektroden leicht zu falschen oder nicht reproduzierbaren Werten führen, während Sole, welche nach 6—8 Monaten Alterung nur noch sehr langsamen inneren Aenderungen unterliegen, glatte Messungen mit der Wasserstoff- und Quecksilber-Kalomелеlektrode gestatten. Frische Sole geben infolge allmählicher Abscheidungen am Platinschwarz nur bei raschen Messungen

richtige Werte der H-Ionen; daher müssen hier sowohl die Elektroden als auch das Sol schon vor dem Zusammenbringen genügend lange mit strömendem Wasserstoff im Sorptionsgleichgewicht gehalten sein. Ferner geben die frischen Sole, insbesondere bei Anwesenheit von Alkalichloriden, mit Kalomel eine Niederschlagsbildung, die bei gealterten Solen wegfällt. Aeltere Sole lassen sich unbeschadet zum Aufbau einer Quecksilber-Kalomелеlektrode verwenden. Die Kalomelpaste wird zweckmäßig vorher wiederholt mit gewechselten Portionen der Sole aufgeschwemmt. Messungen mit der Chlorsilberelektrode geben auch bei gealterten Solen nur bei starker Verdünnung derselben Werte des Chlorionengehaltes, die mit den an der Kalomелеlektrode gefundenen übereinstimmen. In konzentrierteren Solen sind die mit Chlorsilber gefundenen Werte viel zu niedrig (Vgl. Tab. IV). Die Erscheinung beruht auf einer Chlorsilberreaktion mit dem Eisensol, die wohl im Grunde identisch ist mit den Beobachtungen von A. Hantzsch und C. Desch<sup>5)</sup> sowie von Ruer über die Unmöglichkeit, in Eisenoxydsolen (aus Ferrichlorid) Chlorsilberniederschläge zu erzeugen. Wir haben uns bei dieser Gelegenheit überzeugt, daß auch anwesende Ferrisalze die Chlorionenbestimmung in Alkalichloriden mit der Chlorsilberelektrode stören. Als Bezugselektrode diene, wo nichts anderes vermerkt ist, ein Quecksilber-Kalomelhalbelement, das mit 1n KCl gefüllt war. Die in den letzten Jahren am Institute überaus bewährte Wasserstoffelektrode hatte die folgende Form, welche mit großer Sicherheit die rasche Entfernung von Luft aus derselben ermöglicht und deren Beimengung beim Erneuern der Wasserstoffatmosphäre vermeidet. Sie gestattet das Arbeiten mit Flüssigkeitsmengen von zwei Kubikzentimetern bei relativ niedrigem elektrischen Widerstande der Elektrode (Fig. 1). Die kleine über a angeblasene Birne (2 ccm) wird bis an den Rand mittelst einer kapillaren ausgezogenen Pipette mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllt, welche durch den Wasserstoff eines elektrolytischen Erzeugers unter Lüften der Hähne bei a und b in das Elektrodengefäß gedrückt wird. Unter Einleiten von der Mündung b aus wird das Elektrodengefäß durch eine halbe Stunde mit elektrolytisch erzeugtem, gutgewaschenen Wasserstoff durchströmt. Vor Öffnen des Hahnes bei b wird durch Lüften eines Kautschukkäppchens auf dem kleinen Ansatz-

<sup>3)</sup> J. Duclaux, Journ. de Chim. phys. 5, 29 (1907).

<sup>4)</sup> W. Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 85 (1905).

<sup>5)</sup> A. Hantzsch und C. Desch, Liebigs Annalen 323, 28 (1902).

stück c die Luft über dem Hahn beseitigt. Auf der zugehörigen Rotationsvorrichtung<sup>6)</sup> wird sodann der Inhalt der Elektrode in mehreren Hundert Umdrehungen mit Wasserstoff gesättigt und unter wiederholtem Einleiten von Wasserstoff eine Serienreihe solcher Umdrehungen ausgeführt. Die zu- und wegführenden Röhren

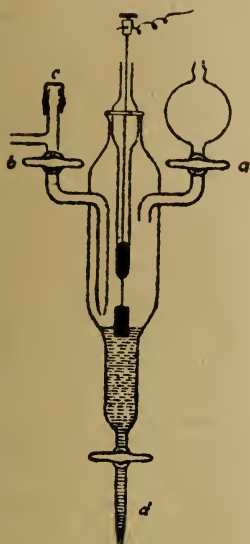


Fig. 1

innerhalb der Elektrode sind so eingesetzt, daß das Gas knapp über der Flüssigkeitsoberfläche eintritt und oben abströmt. Bei der Messung wird der untere Hahn geöffnet und das Ende d in die Zwischenflüssigkeit getaucht. Die Stromzuleitung erfolgt mittelst Kupferbügels durch die Quecksilberfüllung des Mittelrohres im Glasstöpsel, in dessen unteres Ende die platierte Elektrode eingeschmolzen ist. Unsere kleinen Kalomel-Elektroden sind ebenso wie die Gas-elektrode zur Verminderung der Kapazität im unteren Teile verengt, das winkelige Ableitungsrohr ist möglichst kurz. Die elektrische Zuleitung erfolgt mittelst eingeschmolzenen Pt-drahtes vom Boden her. Die Füllung mit Quecksilber und der gewaschenen Kalomelpaste geschieht durch den Stöpselschliff, die Füllung mit der zu messenden Flüssigkeit mittelst Ansaugen durch das Ableitungsrohr. Als Zwischenflüssigkeit diente eine isophoretische (gleiche, mittlere Beweglichkeit der negativen und positiven Ionen) Mischung von Ammonium- und Natriumnitrat von der Gesamtnormalität 4n. Eine verlängerte Meßbrücke von 100 Ohm, ein geschlossenes

<sup>6)</sup> Zu beziehen von Mechaniker Fritz Köhler, Leipzig.

Kapillarelektrometer und ein Kadmiurnormal-element vervollständigten die Apparatur. Das Gleichgewicht in der Kalomel-Elektrode wurde bei der Solmessung oft erst nach 12—24 Stunden erreicht. Sämtliche Berechnungen wurden nach Tabellen<sup>7)</sup> ausgeführt und sind auf einen Liter Lösung bezogen.

Die Messung des H-Ionengehaltes wurde zunächst an einem frischen Sol vorgenommen, und zwar sowohl in diesem direkt als auch nach dessen Ausfällung durch Neutralsalz im Filtrat. Das Sol A wurde durch energische Dialyse einer rund zehnprozentigen Ferrinitratlösung gewonnen. Es enthielt 0,58 Proz. Fe<sup>8)</sup> und kam zur Hälfte verdünnt zur Verwendung.

Tabelle I.

H-Ionenbestimmung in Sol A  $\frac{0,58}{2}$  Proz. Fe und in dessen Filtrat nach KCl-Zusatz. Mittelwerte der elektromotorischen Kraft  $\pi$  aus drei Messungen. T = 20° C.

KCl	$\pi$ Volt	P <sub>H</sub>	P <sub>OH</sub>	C <sub>OH</sub>
0	0,7111	7,36	6,705	1,97 · 10 <sup>-7</sup>
0,5 n	0,7328	7,73	6,331	4,66 · 10 <sup>-7</sup>

Die Ionenkonzentration C = 10<sup>-P</sup>

Der Versuch zeigt erstens, daß die Solreaktion praktisch neutral ist und weiter, daß auch durch Ausfällung des Sols mit Neutralsalz keine nennenswerte Reaktionsänderung, also kein Freiwerden von H- oder OH-Ionen statthat.

Versetzt man ein solches (Nitrat-) Sol mit Kaliumchlorid, so kommt es, wie die folgende Tabelle lehrt, zu einem Verschwinden von Chlorionen aus der Lösung (Tabelle II).

Diese Versuche ergeben, daß vom zugesetzten Kaliumchlorid nicht unerhebliche Chlor-mengen (Größenordnung 10<sup>-3</sup>) in nicht ionische Form übergehen. Zusammengehalten mit der obigen H-Ionenmessung im Flockungsfiltrate läßt sich feststellen, daß bei dieser Bindung von Chlor keinesfalls Hydroxylionen freigemacht werden.

Einen noch unmittelbarer Einblick in die Solzusammensetzung hinsichtlich der Anionen

<sup>7)</sup> Joh. Matula, Tabellen für elektrometrische Ionenkonzentrationsbestimmungen (Theodor Steinkopff, Dresden 1917).

<sup>8)</sup> Zur Fe-Bestimmung wurden 10 ccm des Sols unter Erhitzen bis zur Lösung mit HCl versetzt, dann auf 25 ccm mit H<sub>2</sub>O aufgefüllt, 1 g KJ zugegeben und das nach einer Stunde abgeschiedene Jod mit mit 0,1 Thiosulfatlösung (Stärke als Indikator) titriert.



gibt der folgende Versuch an einem neun Monate alten Sol B, das aus Ferrichlorid gewonnen war. Eisenoxysol B wurde durch weitere sechsstägige Dialyse des officinellen Ferrum oxydatum dialysatum (Versetzen von Ferrum chloratum

mit Ammoniak und nachfolgende Dialyse) hergestellt. Es enthielt 2,50 Proz. Fe, entsprechend 1,343 n pro Liter. Der analytisch ermittelte Chlorgehalt<sup>9)</sup> betrug 0,057 Proz. oder  $1,6 \cdot 10^{-2}$  Normalität.

Tabelle II.

Cl-Ionenbestimmung in Sol A, Mischungen mit KCl, Fe-Konzentration  $\frac{0,58}{2}$  Proz.

KCl	$\pi$	P <sub>Cl</sub>	C <sub>Cl</sub>	$\frac{C_{Cl}}{\alpha}$	Cl verschwunden
0,0053 n	0,1305	2,3718	0,00425	0,00425 n	$0,85 \cdot 10^{-3}$
0,0117 n	0,1100	2,0189	0,00958	0,0102 n	$1,50 \cdot 10^{-3}$
0,0225 n	0,0928	1,7383	0,0183	0,0199 n	$2,60 \cdot 10^{-3}$

Der Cl-Gehalt der verwendeten KCl-Lösungen aus elektrometrischen Cl-Ionenmessungen und dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  ermittelt.

Tabelle III.

Elektrometrische Bestimmungen im konzentrierten Sol B.

Cl-Ionen mittelst Kalomel-Quecksilberelektrode.

H-Ionen				H-Ionen im Fällungsfiltrat		
	$\pi$ Volt	P <sub>H</sub>	C <sub>H</sub>			
Konzentriertes Sol B	0,5775	5,0603	$8,7 \cdot 10^{-6}$	Sol B halbverdünnt mit 0,05 n Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Dasselbe nach 3 <sup>h</sup> Erhitzen auf 100°C	0,5815	5,1291	$7,4 \cdot 10^{-6}$			
Cl-Ionen				$\pi$	P <sub>H</sub>	C <sub>H</sub>
	$\pi$	P <sub>Cl</sub>	C <sub>Cl</sub>			
Sol B	0,1218	2,2220	$6,00 \cdot 10^{-3}$	0,6125	5,6627	$2,17 \cdot 10^{-6}$
Erhitzt wie oben	0,1203	2,1962	$6,37 \cdot 10^{-3}$			

Tabelle IV.

Gealtertes Sol B bei verschiedenen Verdünnungen.

Cl-Ionen mittelst Kalomelelektrode (I) und mittelst Chlorsilberelektrode (II) gemessen.

Verdünnung	Cl analytisch	$\pi$	P <sub>Cl</sub>	C <sub>Cl</sub> (I)	C <sub>Cl</sub> (II)	Berechneter Dissoziationsgrad $\alpha$
0	$16 \cdot 10^{-3}$	0,1218	2,222	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$	0,375
$\frac{1}{2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0,1358	2,463	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	0,430
$\frac{1}{4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,1489	2,6885	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	0,512
$\frac{1}{10}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,1689	3,0327	$0,93 \cdot 10^{-3}$	$0,93 \cdot 10^{-3}$	0,580

Die Reaktion des gealterten Sols B lag praktisch nahezu neutral (ein wenig nach der sauren Seite). Die H-Ionenkonzentration hat die Größenordnung  $10^{-6}$ , dagegen ist der Chlorionengehalt rund 1000fach größer. Auf den Umstand, daß ausgiebiges Erhitzen, also künstliche Alterung des Sols die Ionisationsverhältnisse nicht merklich ändert, sei schon jetzt hingewiesen.

Aus den bisher angeführten Versuchen darf mit Sicherheit geschlossen werden, daß die An-

ionen im Sol mit den Anionen des zu dessen Herstellung verwendeten Ferrisalzes identisch sind, und daß eine nennenswerte Ionisation etwa vorhandenen Metallhydroxydes nicht stattfindet.

<sup>9)</sup> Zur Cl-Bestimmung werden 50 ccm des Sols in einer Porzellanschale auf 5 ccm eingedampft und darauf 5 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und überschüssiges AgNO<sub>3</sub> zugesetzt. Beim Erhitzen entsteht eine hellgelbe Lösung, die den Chlorsilberniederschlag enthält. Dieser wird in einem Goochtiigel gesammelt und zur Wägung gebracht.

Freie Ferriionen sind in einem gutdialysierten Sol weder direkt noch indirekt im Fällungsfiltrat oder im Dialysat nachzuweisen. Die nächstfolgende Versuchsreihe an Solen verschiedener Konzentration (Tab. IV) läßt erkennen, daß die elektrometrisch bestimmte Cl-Ionenkonzentration erheblich zurückbleibt gegenüber dem analytisch nachweisbaren Cl-Gehalt. Den Verlauf des Cl-Gehaltes mit der Solverdünnung zeigt die Figur 2. Zum Vergleiche sind Bestimmungen mit der Cl-Silberelektrode ( $C_{Cl}$  II) beigelegt, die erst bei höherer Solverdünnung mit denen der Kalomelektrode zusammenfallen.

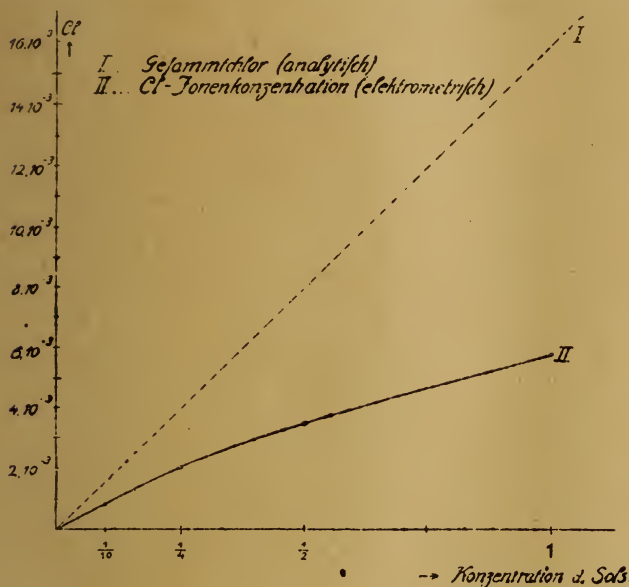


Fig. 2

Die angeführten Cl-Ionenmessungen lassen den Schluß zu, daß ein aus Ferrichlorid gewonnenes Sol wenigstens zum Teil ein ionisierbares Chlorid vorstellt, dessen Kationen eben die elektropositiven Kolloidteilchen bilden. Die gleiche Annahme ist auf einer allerdings unvollständigen experimentellen Grundlage bereits von J. Duclaux gemacht worden.

Vor einer weiteren Deutung der in Tabelle IV angeführten Zahlen war die Frage zu beantworten, in welcher Form der nicht ionisierte Chloranteil im Sol enthalten ist. Zwei Möglichkeiten bieten sich als nächstliegend dar. Es könnte das unionisierte Chlor entweder an der Zusammensetzung des komplexen kolloiden Kations teilnehmen oder den nicht ionisierten Neutralteilchen des Solchlorids entsprechen. Zur Beurteilung dieser Möglichkeiten wurde der folgende Weg eingeschlagen.

Es ist schon seit W. B. Hardy's Untersuchungen bekannt, daß die elektropositiven Metalloxydsols von vielen Salzen mit zweiwertigen Anionen in weit niedrigeren Konzentrationen gefällt werden als von solchen mit einwertigen Anionen. Von Duclaux (loc. cit.) stammt dann die wichtige Feststellung, daß im Falle eines aus Ferrichlorid gewonnenen Eisenoxydsols die zur Fällung nötige Menge zweibasischer Salze in ihrer Größenordnung nahe äquivalent ist dem analytisch bestimmten Chlorgehalt des Sols. Duclaux schließt daraus auf die Umsetzung eines löslichen Solchlorids in ein unlösliches Salz, z. B. ein Sulfat. Wir haben uns überzeugt, daß diese Erfahrung Duclaux's im allgemeinen zutrifft, wenn auch im einzelnen einige Abweichungen von typischen Niederschlagsbildungen hervortreten (s. u.).

Jedenfalls müßte, wenn das gesamte Chlor des Sols nur in einer Art, nämlich teils in neutralen teils in ionisierten Teilchen eines Chlorids vorhanden ist, beim Versetzen mit der fällenden Menge von Alkalisulfat das ganze analytisch gefundene Chlor des Sols als Alkalichlorid, also bei der hier vorliegenden Verdünnung fast vollständig ionisiert im Filtrate der Flockung erscheinen. Wie die folgende Tabelle V lehrt, ist dies auch in befriedigender Uebereinstimmung<sup>10)</sup> der Fall.

Tabelle V.

Chlor-Ionenkonzentration  
im Flockungsfiltrat des Sols B  
mit 0,05 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Solverdünnung	$\pi$	P <sub>Cl</sub>	C <sub>Cl</sub>	Cl-Gehalt analytisch
$\frac{1}{10}$	0,1503	2,7125	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
$\frac{1}{4}$	0,1287	2,3408	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\frac{1}{2}$	0,1132	2,0741	$8,43 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$

Wir dürfen aus diesen Versuchen mit höchster Wahrscheinlichkeit folgern, daß das gesamte Chlor im Sol als Anion eines Chlorids aufzufassen ist, und es kann daher aus der Relation des gesamten zum ionischen Chlor der Dissoziationsgrad des Sols als Chlorid abge-

<sup>10)</sup> Die unwesentliche, von der Solverdünnung kaum abhängige Abweichung der elektrometrischen Werte lag anscheinend an einer übersehenen geringen Veränderung der Bezugslektrode



leitet werden. Die Kolonne  $\alpha$  in Tabelle IV und die Kurve in der folgenden Figur 3 zeigen die Abhängigkeit des so abgeleiteten Dissoziationsgrades von der Verdünnung.

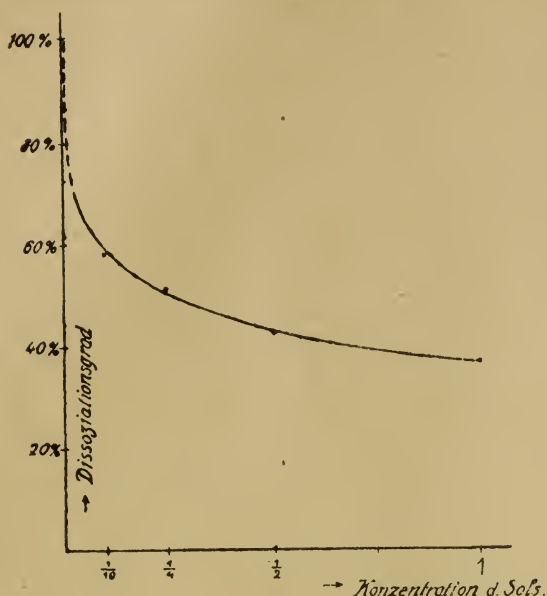


Fig. 3

Bei dem, unter Zugrundelegung der analytischen Chlornormalität, relativ hohen Verdünnungsgrade des untersuchten Eisenoxysols muß dasselbe nach seiner Ionisation als ein mittelstarker Elektrolyt angesprochen werden. Es erscheint rund halb so stark ionisiert als ein binäres Alkalisalz und andererseits nahe zehnmal so stark als eine Essigsäure der gleichen Normalität.

## II.

Die Ergebnisse der bisherigen Versuche gestatten nunmehr der Frage näherzutreten, wie die Vorgänge bei der Fällung von Eisenoxysol aufzufassen sind. Dabei empfiehlt es sich, die Fällung etwa durch Sulfat — als Paradigma für Oxalat, Zitrat, Tartrat und andere Salze von nahezu gleichniedrigem Flockungswert — zunächst zu trennen von derjenigen durch Chloride und Nitrate, die erst in weit höheren Konzentrationen wirksam sind.

Die Resultate von Duclaux (loc. cit.) gibt die folgende Tabelle wieder, welche die Gramm-äquivalente Chlor im Sol und die fällenden Gramm-äquivalente des zugesetzten Sulfats und Nitrats aufweist (Tabelle VI).

Eine nähere Betrachtung dieser Daten läßt sofort gewisse Schwierigkeiten für die Annahme

einer glatten Umsetzung eines löslichen Solschlorids in ein praktisch unlösliches Solsulfat erkennen. Da nämlich in diesen Versuchen schon bei Entstehung von  $2 \cdot 10^{-6}$  Gramm-äquivalenten Solsulfats eine Flockung auftritt, so wäre nicht ohne weiteres zu verstehen, weshalb in höheren Solkonzentrationen erst bei entsprechend höherem Sulfatzusatz die Fällung zustande kommt.

Tabelle VI.

Gramm Atom Cl im Sol	zur Fällung nötige Gramm- äquivalente	
	SO <sub>4</sub> ''	NO <sub>3</sub> ''
17 · 10 <sup>-6</sup>	17 · 10 <sup>-6</sup>	1880 · 10 <sup>-6</sup>
8 · 10 <sup>-6</sup>	6,8 · 10 <sup>-6</sup>	440 · 10 <sup>-6</sup>
4,1 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-6</sup>	70 · 10 <sup>-6</sup>
2,8 · 10 <sup>-6</sup>	2 · 10 <sup>-6</sup>	36 · 10 <sup>-6</sup>

Wir haben uns nun überzeugt, daß der Fällungsverlauf in geringem aber merklichem Maße von der Solkonzentration abhängt. Darüber belehrt beispielsweise das folgende Versuchsbeispiel.

Tabelle VII.

Flockung von frischem Sol B durch Natriumsulfat. Analytischer Cl-Gehalt angegeben, nach 24 Stunden abgelesen.

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Konzentration	$\frac{1}{10}$ Sol B 1,6 · 10 <sup>-3</sup> n Cl	$\frac{1}{4}$ Sol B 4 · 10 <sup>-3</sup> n Cl	$\frac{1}{2}$ Sol B 8 · 10 <sup>-3</sup> n Cl
1 · 10 <sup>-3</sup> n	klar	—	—
2 · 10 <sup>-3</sup> n	vollständig geflockt	—	—
3 · 10 <sup>-3</sup> n	—	klar	—
4 · 10 <sup>-3</sup> n	—	leichte Trüb- g. dickflüssig	—
5 · 10 <sup>-3</sup> n	—	vollständig geflockt	—
6 · 10 <sup>-3</sup> n	—	—	klar
7 · 10 <sup>-3</sup> n	—	—	dickflüssig
8 · 10 <sup>-3</sup> n	—	—	gelatinös,
9 · 10 <sup>-3</sup> n	—	—	nicht abgesetzt vollständige Ausflockung

Die Duclaux'sche Regel gilt nach unseren Versuchen nur grob bezüglich des Parallelismus zwischen dem analytischen Chlorgehalt des Sols und dem Fällungswerte von Sulfat. Im besonderen zeigt sich, daß in niederen Solkonzentrationen ein merklicher Sulfatüberschuß über den Chlorgehalt des Sols zur Herbeiführung der Flockung notwendig ist. Dagegen tritt bei höherem Solgehalt die Flockung bereits unterhalb der dem Chlor äquivalenten Sulfatkonzentration auf und wird bei einem

verhältnismäßig geringen Ueberschuß von Sulfat vollständig. Dadurch nähern sich die Verhältnisse bei dieser Solkoagulation den typischen Niederschlagsbildungen von Salzen mit einem praktisch merklichen Löslichkeitsprodukt. Eine gewisse Hemmung der Flockung durch die anwesenden nicht umgesetzten, also ionisch gebliebenen, Solteilchen bei ungenügendem Sulfatzusatz ist jedoch aus den relativ hohen Schwellenwerten für den Fällungsbeginn in konzentrierten Solen offenbar. Diese Erscheinung würde ohne das Bestehen einer Wechselwirkung zwischen geladenen und neutralen Solteilchen im Sinne eines dispergierenden Einflusses der ersten unverständlich bleiben. Eine solche Wechselwirkung fand sich in der Tat schon früher bei Versuchen über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Zeroxysol und wurde bei dieser Gelegenheit auch für die Elektrolytflockung an diesem Sol experimentell festgestellt [A. Fernau und Wo. Pauli]<sup>11)</sup>.

Betrachten wir nun den Fall einer Solflockung durch Alkalichlorid oder -nitrat. Die Auffassung des (aus Ferrichlorid gewonnenen) Eisenoxysols als Chlorid, dessen Dissoziation experimentell festzustellen ist, würde es ermöglichen, die Einwirkung von zugesetztem Alkalichlorid auf die einfachen Beziehungen bei Mischung gemeinloniger Elektrolyte zurückzuführen, die zuerst theoretisch und experimentell durch Arrhenius<sup>12)</sup> geklärt worden sind.

Analog den Verhältnissen bei der Mischung isohydrischer Säuren wäre zu erwarten, daß „isanionische“ Mischungen von aus Eisenchlorid

<sup>11)</sup> A. Fernau und Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 20, 20 (1917).

<sup>12)</sup> Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 1 (1890).

hergestelltem Sol mit einem Alkalichlorid der gleichen Cl-Ionenkonzentration keine Aenderung des Cl-Ionengehaltes gegenüber demjenigen der Komponenten aufweisen. Dieser Versuch, den man wohl bei dem Fehlen freier Ferriionen oder überschüssiger H-Ionen als entscheidend für unsere Auffassung ansehen kann, fiel vollständig im Sinne derselben aus.

Tabelle VIII.

Cl-Ionenbestimmung in isanionischen Mischungen von (gealtertem) Sol B und Kaliumchlorid.

Versuchslösung	$\pi$ Volt	$P_{Cl}$	$C_{Cl}$
Sol B konzentriert	0,1218	2,222	$6 \cdot 10^{-3}$
Sol B konzentriert + 0,0065 n KCl.	0,1228	2,239	$5,76 \cdot 10^{-3}$
Sol B halb verdünnt	0,1378	2,4975	$3,18 \cdot 10^{-3}$
Sol B halb verdünnt + 0,0033 n KCl.	0,1382	2,5043	$3,13 \cdot 10^{-3}$

Wie die elektrometrischen Bestimmungen zeigen, findet innerhalb der Fehlergrenzen keine Aenderung der Cl-Ionenkonzentration in isanionischen Mischungen des Sols mit Alkalichlorid statt. Dieses Ergebnis darf zugleich als ein Beleg für die Richtigkeit unserer Dissoziationsermittlung am Sol angesehen werden.

Umgekehrt kann man auch bei der Wechselseitigkeit des Dissoziationseinflusses erwarten, daß das Sol als mittelstarker Elektrolyt eine merkliche Zurückdrängung der Ionisation eines zugesetzten Elektrolyten mit gemeinsamem Ion ausüben wird. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Zum Nachweise wurde in einer Mischung aus Eisenoxyd-(Nitrat-)Sol mit Silbernitrat die Ag-Ionenkonzentration elektrometrisch bestimmt.

Tabelle IX.

Silber-Ionenbestimmung in Nitratsol A gemischt mit  $AgNO_3$ , Solverdünnung auf  $\frac{0,58}{2}$  Proz. Fe-Gehalt, Cl-Silberelektrode, Ableitungselektrode enthaltend 0,1 n  $AgNO_3$ .

Die verwendeten  $AgNO_3$ -Lösungen gleichfalls elektrometrisch ausgewertet.

$AgNO_3$ Konzentration	$\pi$	$P_{Ag}$	$C_{Ag}$	$\frac{C_{Ag}}{\alpha}$	Ag-Ionen verschwunden
0,00477 n	0,0723	2,3689	0,00428	0,00455	$2,2 \cdot 10^{-4}$
0,00955 n	0,0552	2,0740	0,00841	0,00914	$4,1 \cdot 10^{-4}$
0,0185 n	0,0386	1,7889	0,0163	0,018	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Die Abnahme des Silberionengehaltes in diesen Versuchen ist eindeutig. Der geringe Anstieg der verschwundenen Silberionenmenge

mit steigendem Salzzusatz, die etwa um eine halbe Zehnerpotenz kleinere Größenordnung dieser Abnahme gegenüber der Zurückdrängung



der Anionendissoziation bei dem gleichen Sol (vgl. Tab. II) entsprechen durchaus den Erwartungen.

Wir dürfen nach alledem aussagen, daß der Zusatz eines gemein-ionigen, starken Elektrolyten zu unserem Sol eine Ionisationszurückdrängung desselben bewirkt, die bei genügendem Ueberschuß des Zusatzes in der bekannten Weise eine Ueberschreitung des Löslichkeitsproduktes des Eisenoxydsols herbeiführen wird.

Verwendet man an Stelle des gemein-ionigen einen verschieden-ionischen starken Elektrolyten, dessen Anion jedoch mit dem positiven Solion ein relativ hohes Löslichkeitsprodukt gibt, z. B. Nitrat bei Chloridsol, oder Chlorid bei Nitratsol, so findet schließlich im wesentlichen derselbe Vorgang wie bei gemein-ionigem Zusatz statt. Es zeigt nämlich der Versuch, daß bei genügendem Ueberschusse von Alkalinitrat und vollständiger Fällung des aus Ferrichlorid gewonnenen Sols das ganze Chlor in die Solflüssigkeit tritt und quantitativ im Flockungsfiltrat nachzuweisen ist.

Versuch: Das Sol B wird durch halbe Verdünnung mit 1,0 n  $\text{NaNO}_3$  ausgefällt. Chlor-Ionenmessung im Filtrat ergibt:

$n$	$\text{P}_{\text{Cl}}$	$\text{C}_{\text{Cl}}$	Analytisch Cl im $\frac{1}{2}$ verdünnten Sol B
0,1166	2,1325	$7,37 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-3} n$

Es werden also in einem aus Ferrichlorid gewonnenen Sol im Ueberschusse von Nitrat neutrale Solnitratkomplexe entstehen und infolge des gestörten Ionisationsgleichgewichtes immer weitere Solteilchen unter Freiwerden von Chlorionen in diese Neutralteilchenbildung einbezogen, bis bei genügend hoher Nitrationskonzentration die quantitative Solabscheidung erreicht wird.

Wäre das Eisenoxydsol ein sehr schwacher Elektrolyt, so müßte es sich gegen nur wenig voneinander verschiedenstarke Elektrolyte nicht erheblich verschieden verhalten. Dagegen wird es als mittelstarker Elektrolyt schon auf geringe Verschiedenheiten in der Ionisation zugesetzter Elektrolyte mit merklichen Ausschlägen reagieren.

Daß große Unterschiede im Ionisationsgrade der zugesetzten Elektrolyte in deren Fällungswerten merkbar sind, ist lange bekannt. Dies zeigt auch der folgende Versuch mit dem schwach dissoziierten Quecksilberchlorid, welches in keiner erreichbaren Konzentration ein frisches, sehr empfindliches Eisenoxydsol zur Flockung bringt.

Tabelle X.

4 ccm des frischen halbverdünnten Sols B mit 4 ccm der Lösungen von KCl und  $\text{HgCl}_2$  versetzt. Fällungsgrad nach 24 Stunden.

KCl	Fällungsgrad	$\text{HgCl}_2$
0,01 n	0	0,05 n
0,02 n	0	0,1 n
0,03 n	Trübung	0,2 n
0,05 n	starke Trübung	0,25 n

keine Fällung

Gut erkennbar sind die Unterschiede im Schwellenwert der Flockung in den folgenden Versuchen mit den starken Elektrolyten Kalium- und Bariumchlorid, trotzdem das verwendete Sol C durch weitere siebentägige Dialyse von Sol B gewonnen und damit chlorärmer und instabiler geworden war. Das Sol enthielt 2,15 Proz. Fe, entsprechend 1,15 Grammatomen im Liter, und seine Endkonzentration betrug die Hälfte.

Tabelle XI.

Sol C wurde durch weitere siebentägige Dialyse aus dem frischen Sol B gewonnen. In der Mischung Gehalt an Fe  $\frac{2,15}{2}$  Proz. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  von KCl wurde aus den elektrischen Leitfähigkeitswerten von Kohlrausch-Holborn, das  $\alpha$  von  $\text{BaCl}_2$  durch elektrometrische Bestimmung der Cl-Ionen ermittelt. Wie immer sind die Endkonzentrationen der Salzlösungen in der Mischung (zu gleichen Teilen) angegeben. Nach 24<sup>h</sup> abgelesen.

Salzkonzentration	KCl		$\alpha$	$\text{BaCl}_2$	
	$\alpha$	Fällungsgrad		$\alpha$	Fällungsgrad
0,005 n	0,950		0,916	—	
0,01 n	0,934	dickflüssig, klar	0,886	—	
0,015 n	—	klare Gallerte	—	—	dickflüssig
0,02 n	0,915	} dicker gallertiger Niederschlag	0,850	} klare Gallerte	
0,025 n	—		—		
0,03 n	0,902	grobe abgesetzte Flockung	0,829		dicker gallertiger Niederschlag

Sehr schön und instruktiv treten die Wirkungsunterschiede bereits in den Anfängen der Koagulation mit Kalium- und Bariumchlorid bei Anwendung der Viskosimetrie zutage.

Hier handelt es sich um sehr niedrige Salzkonzentrationen, in denen die Differenz der Dissoziationsgrade sehr klein ist (Tabelle XII, Figur 4a und 4b).

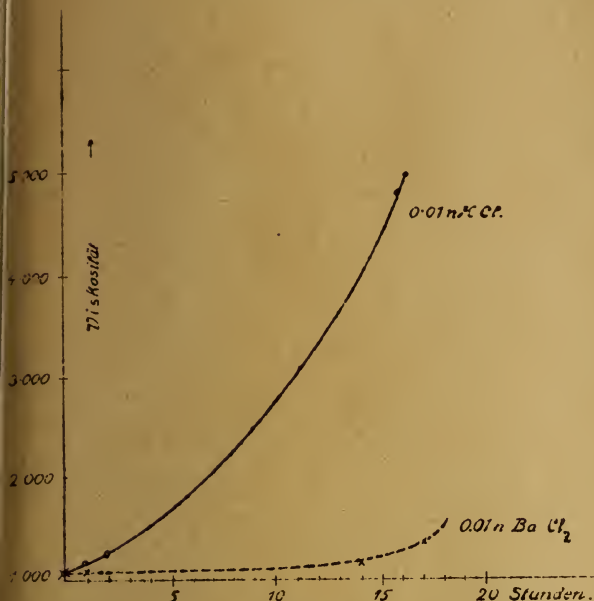


Fig. 4a

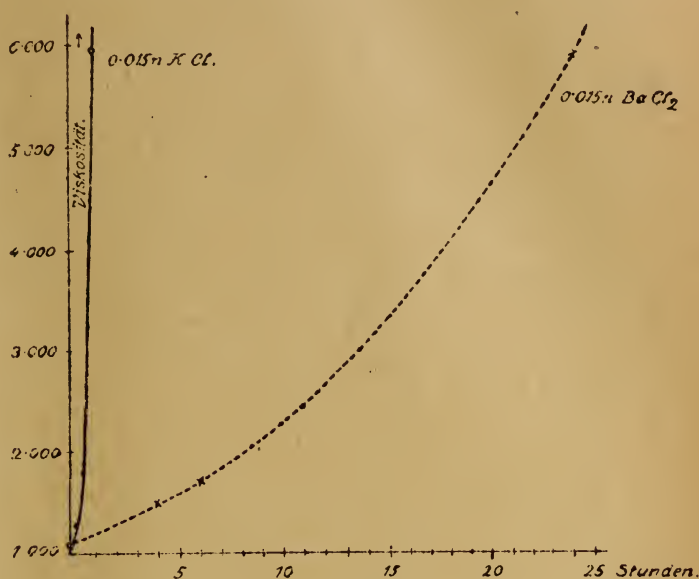


Fig. 4b

Tabelle XII.

Sol C. Fe-Gehalt wie oben. Mischung mit Salzlösungen zu gleichen Teilen. Versuchstemperatur 25° C.  $t$  = Durchströmungszeit ( $t^0$  = Wasserwert 433 Fünftelsekunden)  $\eta = \frac{t}{t^0}$ . Zeit nach Herstellung der Mischung in der ersten Kolonne.

Stunden	0,01 n KCl		0,01 n BaCl <sub>2</sub>	
	t	η	t	η
0	466	1,076	458	1,058
1	506	1,169	465	1,074
2	537	1,240	—	—
14	—	—	495	1,143
17	2097	4,843	598	1,381
	0,015 n KCl		0,015 n BaCl <sub>2</sub>	
0	537	1,240	470	1,085
1	2496	5,764	510	1,178
1½	4006	9,252	—	—
4	—	—	642	1,483
6	ca. 22000	ca. 50,00	723	1,670
24	gelatinös	—	2496	5,764
48	—	—	4001	9,240

Der durch die Aggregation der gebildeten neutralen Solteilchen hervorgerufene zeitliche Reibungsanstieg ist schon bei 0,01 n KCl und BaCl<sub>2</sub> sehr verschieden, und es ist kaum zu bezweifeln, daß hier ein Weg gegeben ist,

sehr geringe Ionisationsunterschiede stark verdünnter Salzlösungen anschaulich zu machen. Ein etwaiger Einfluß des Kations läßt sich durch die Prüfung von Lösungen gleicher Anionenkonzentration berücksichtigen. Die hier nachgewiesene Wirksamkeit von recht kleinen Ionisationsdifferenzen zugesetzter Elektrolyte auf den Solzustand ist auch für die Auffassung des Flockungsmechanismus von Bedeutung.

### III.

Bei den potentiometrischen Untersuchungen hat es sich zur einfacheren Erzielung zuverlässiger Werte als zweckmäßig erwiesen, mit einem durch viele Monate gealterten, also nur noch einem sehr trägen inneren Wandel unterworfenen Sol zu arbeiten. Das Altern des Eisenoxydsols ist entsprechend früheren Beobachtungen am Zeroxydsol (A. Fernau und Wo. Pauli loc. cit.) durch zwei physikalische Veränderungen charakterisiert: „Abnahme der inneren Reibung und Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit“ (Tabelle XIII).

Wir haben uns überzeugt, daß sowohl bei allmählichem als auch bei beschleunigtem Altern (durch Erhitzen) keine merkliche Veränderung der H-Ionenkonzentration im Sol eintritt. Ebenso wenig findet unter den gleichen Umständen



Tabelle XIII.

Relative Reibung ( $\eta$ ) und spezifische Leitfähigkeit ( $K$ ) des konzentrierten Sols B vor und nach dem Erhitzen. Das Sol wird 3 Stunden unter Vermeidung der Verdampfung auf 80° C gehalten und dann wieder bei 25° C der Wert von  $\eta$  und  $K$  bestimmt.

	$\eta$	$K$
vor dem Erhitzen . . . .	1,565	0,0007946
nach dem Erhitzen sofort .	1,521	0,00123
nach 5 Stunden . . . .	1,524	0,00121
nach 48 Stunden . . . .	1,528	0,00121

eine Verschiebung des Cl-Ionengehaltes oder, im Sinne unserer Auffassung, des Dissozia-

tionsgrades im Sol statt. Es liegt deshalb am nächsten, wie dies schon von Fernau und Pauli ausgesprochen worden ist, die zeitliche Viskositäts- und Leitfähigkeitsänderung auf eine Abnahme der Hydratation der Solteilchen zu beziehen.

In der folgenden Versuchsreihe und anschaulicher in der zugehörigen Figur 5 ist der Gang der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an dem gleichen frischen und dem gealterten Sol B wiedergegeben. Wiewohl zufällig an diesem Sol nur zwei Werte im frischen Zustande ermittelt worden sind, ist der Ueberblick namentlich in den Kurven ausreichend. Jeder Wert ist das Mittel aus einer Reihe übrigen vortrefflich stimmender Beobachtungen.

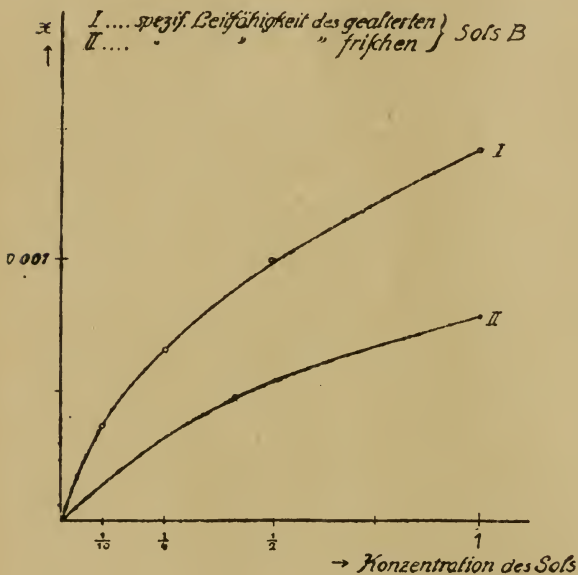


Fig. 5

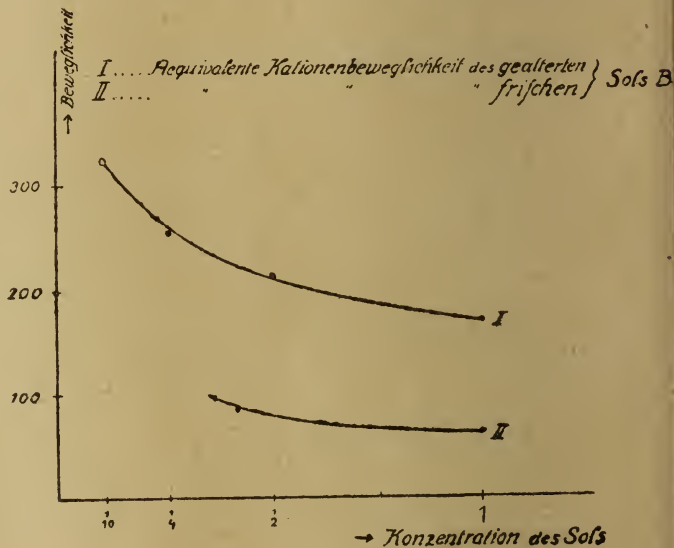


Fig. 6

Tabelle XIV.

Leitfähigkeiten des Sols B, frisches Sol am 11. August 1916, gealtertes am 9. März 1917,  $t=25^\circ\text{C}$ .

Gealtertes Sol B		Frisches Sol B		Kationenbeweglichkeiten zu	
Verdünnung	$\kappa_1$	Verdünnung	$\kappa_2$	$K_1$	$K_2$
0	0,001441	0	0,0007946	165,13	57,43
$\frac{1}{2}$	0,001013	$\frac{1}{2,4}$	0,0004801	219,6	85,00
$\frac{1}{4}$	0,0006668	—	—	250,36	—
$\frac{1}{10}$	0,0003745	—	—	328,22	—

Aus den spezifischen Leitfähigkeiten, dem analytischen und potentiometrisch gefundenen Cl-Gehalt läßt sich unter der Voraussetzung der oben abgeleiteten Dissoziationsverhältnisse

das äquivalente Leitvermögen und die Kationenbeweglichkeit leicht ermitteln. Darüber geben die zwei letzten Kolonnen der Tabelle IV (Fig. 6) Aufschluß. Die Beweglichkeit des Cl-Ions ist

für  $t = 25^\circ \text{C}$  mit 75 eingesetzt. An diesen Reihen fällt zunächst besonders auf der große Anteil, der in der äquivalenten Leitfähigkeit des Sols auf die Kationenbeweglichkeit entfällt, ferner der gewaltige Anstieg der Kationenbeweglichkeit mit dem Altern des Sols und schließlich die bedeutende Zunahme der Kationenbeweglichkeit mit der Verdünnung.

Die Tatsache, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Kolloidionen eine recht hohe ist, dürfte vornehmlich damit zusammenhängen, daß ein Kolloidteilchen eine größere Anzahl von Ladungen führt. Auf dieses Verhalten der Kolloidladung hat insbesondere R. Zsigmondy<sup>13)</sup> mit Recht gegenüber Billiter hingewiesen. Allerdings dürfte auch in unserem Falle eine Zahl genügen, die den höchstwertigen bekannten Ionen nahezuliegt, ohne daß auf die zehnfach und noch höheren Werte gegriffen wird, die beispielsweise Zsigmondy für kolloides Silber errechnet. Ueber die Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Wertigkeit unter sonst gleichen Umständen liegt im allgemeinen, schon wegen der Seltenheit passender Beispiele, nur wenig Versuchsmaterial vor. Nach Abbot und Bray<sup>14)</sup> würde das vierwertige Ion  $\text{P}_2\text{O}_7$  einen unseren Wert am frischen Sol übertreffenden Beweglichkeit besitzen. Die gewaltige Höhe der Kationenbeweglichkeit im gealterten Sol hängt nach der gleichzeitigen starken Viskositätsabnahme, anscheinend mit der verminderten Hydratation der Solteilchen zusammen. Unter allen Momenten, welche die Ionenbeweglichkeit beeinflussen, wird wohl gegenwärtig von sämtlichen Forschern die Hydratation der Teilchen besonders betont. Es ist im hohen Grade bemerkenswert, daß die Beweglichkeit der positiven Ionen im gealterten Sol in der Größenordnung derjenigen des  $\text{H}^+$ -Iones nahesteht, für welches allgemein ein Fehlen der Wasserhülle angenommen wird.

Bezüglich der sich ergebenden starken Zunahme der Beweglichkeit der positiven Solionen mit der Verdünnung müssen wir uns, bis zum weiteren experimentellen Studium dieser Erscheinung, mit der tatsächlichen Feststellung begnügen. In ihrem Ausmaße ist diese Anomalie ohne jede Analogie mit den Verhältnissen bei den typischen Elektrolyten.

Arrhenius hat, wie bekannt, die Mischungsverhältnisse isohydrischer Säuren mittelst Messung

der elektrischen Leitfähigkeit geprüft und die Erwartung experimentell bestätigt gefunden, daß solche Mischungen das arithmetische Mittel der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Komponenten aufweisen. Diese indirekte Methode ist dort möglich, wo andere Einflüsse als Dissoziationsänderungen für die Leitfähigkeit der Elektrolytmischung nicht in Frage kommen. Der unmittelbare und eindeutige Weg, die Dissoziationsverhältnisse von gemischten Elektrolytkombinationen festzustellen, bleibt die von uns durchgeführte Bestimmung der Konzentration des gemeinsamen Ions. Dagegen gibt in unserem Falle von isanionischen Solmischungen mit Alkalichlorid die elektrische Leitfähigkeit Werte, welche von der obigen Arrhenius'schen Regel abweichen.

Tabelle XV.

Spezifische Leitfähigkeit isanionischer Mischungen von gealtertem Sol B und Kaliumchlorid.

Cl-Ionengehalt des konzentrierten Sols  $6 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ ,  
des halbverdünnten Sols  $3,44 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ .

Versuchslösung	Leitfähigkeit	
a)		
1. Konzent. Sol B	$K_1 = 0,00145$	$\frac{K_1 + K_2}{2} = 0,001186$
2. 0,0064 n KCl	$K_2 = 0,000921$	
3. Mischung von gleich. Teilen 1 u. 2	$K = 0,001326$	
b)		
1. halb verd. Sol B	$K_1 = 0,00101$	$\frac{K_1 + K_2}{2} = 0,00076$
2. 0,0035 n KCl	$K_2 = 0,000509$	
3. Mischung gleich. Teile von 1 und 2	$K = 0,000848$	

Nach unseren Versuchen fällt in isanionischen Mischungen von Eisenoxysol und Alkalichlorid die gefundene Leitfähigkeit erheblich höher aus als das arithmetische Mittel der Leitfähigkeit der Komponenten. Es sind hier also nicht allein die Dissoziationsverhältnisse maßgebend, sondern auch Änderungen der Ionenbeweglichkeit im Sinne einer Steigerung derselben in solchen Mischungen anzunehmen. Nach dem gefundenen anomalen Verhalten der Beweglichkeit der Solkationen mit der Verdünnung dürfte es sich auch bei der elektrischen Leitfähigkeit der angeführten Mischungen von Solen mit starken Elektrolyten um Einflüsse auf die Kolloidionen handeln, welche die Abweichungen bedingen. Wie weit hier neben der Verdünnung noch eine Salzwirkung auf die Ionenhydratation in Frage kommt, bedarf einer besonderen Untersuchung.

<sup>13)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 51.

<sup>14)</sup> Abbot und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 729 (1909).



Berechnet man die elektrische Leitfähigkeit von Sol-Alkalichloridmischungen aus den Endkonzentrationen der Komponenten nach der Mischung, so als ob keine Ionisationsänderung dabei stattfände, dann ergeben sich, wie zu erwarten, höhere Werte als tatsächlich zur Beobachtung kommen. Der Unterschied zwischen berechnetem und gefundenem Wert wäre bei vollständiger Zurückdrängung der Solionisation im genügenden Salzüberschuß nahe der Eigenleitfähigkeit des Sols zu vermuten. Nach den folgenden Versuchen mit steigendem Salzzusatz zum Sol hält sich dieser Unterschied jedoch unter diesem Grenzwert. Dies gilt sowohl für gealterte als auch für frische Sole (Tab. XVI und XVII a u. b).

Tabelle XVI.

Spezifische Leitfähigkeit der Mischungen des gealterten Sols B mit KCl.  $T = 25^\circ \text{C}$ . Sol-Konzentration in der Mischung  $\frac{1}{10}$  der Stammlösung.

Leitfähigkeit des puren  $\frac{1}{10}$  Sols B = 0,0003745.

$K_{\text{ber}} = \text{Summe der Leitfähigkeiten von Sol B und der betreffenden Salzlösungen.}$

KCl-Gehalt	K der Solmischung	K' der reinen KCl-Lösung	$K_{\text{ber.}}$	$K_{\text{ber.}} - K$
0,005 n	0,0009997	0,0007449	0,001119	0,000119
0,01 n	0,001659	0,001443	0,001818	0,000159
0,02 n	0,002946	0,002750	0,003125	0,000179
0,03 n	0,004254	0,004072	0,004447	0,000193
0,05 n	0,006764	0,006629	0,007642	0,000239

Tabelle XVII.

Leitfähigkeiten von frischen Solen + NaCl.  
 $T = 25^\circ \text{C}$ .

a) [Ferrichlorid] Sol B + NaCl.

Fe-Gehalt =  $\frac{2,50}{2}$  Proz.

NaCl	K	K'	$K_{\text{ber.}}$	$K_{\text{ber.}} - K$
0,0 n	0,00048	—	—	—
0,005 n	0,000937	0,000591	0,001071	0,000134
0,015 n	0,002041	0,001686	0,002166	0,000125(?)
0,025 n	0,003019	0,002809	0,003289	0,000270

b) [Ferrinitrat] Sol D + NaCl.

Fe-Gehalt = 0,97 Proz.

NaCl	K	K'	$K_{\text{ber.}}$	$K_{\text{ber.}} - K$
0,0 n	0,000889	—	—	—
0,005 n	0,001220	0,000591	0,001220	0,000260
0,015 n	0,002156	0,001686	0,002156	0,000419
0,025 n	0,003210	0,002809	0,003210	0,000488

Mit steigendem Solgehalt nimmt die relative Wirkung des gleichen Elektrolytzusatzes ab, und die Leitfähigkeit der Mischung bleibt stetig weniger zurück hinter dem berechneten Wert.

Tabelle XVIII.

Leitfähigkeiten von Mischungen des gealterten Sols B mit 0,05 n KCl,  $T = 25^\circ \text{C}$ .

K von 0,05 n KCl = 0,006629.

Solverdünnung	K' der reinen Sole	K der Mischung	$K_{\text{ber.}}$	$K_{\text{ber.}} - K$
1	0,000375	0,006764	0,007003	0,000239
10	—	—	—	—
$\frac{1}{4}$	0,000667	0,006901	0,007296	0,000395
$\frac{1}{2}$	0,001013	0,007074	0,007642	0,000568

Während sich somit aus den potentiometrischen Untersuchungen typische und leicht zu übersehende Verhältnisse der Dissoziation im Sol und seinen Mischungen mit anderen Elektrolyten ergeben, zeigen die Leitfähigkeitsbestimmungen, daß gegenüber den normalen Elektrolyten namentlich durch Aenderung der Ionenhydratation und eine starke Abhängigkeit der Kolloidionenbeweglichkeit von der Verdünnung bemerkenswerte Abweichungen der Eisenoxydsol vorliegen.

## IV.

Nach den hier angeführten Versuchen können wir uns in den Hauptzügen das folgende Bild von der Zusammensetzung des Eisenoxydsols machen: Das Sol erscheint als ein Komplexsalz, dessen Anionen identisch sind mit den Anionen jenes Ferrisalz, aus welchem das Sol gewonnen worden ist. Am Solchlorid lassen sich durch Vergleich der potentiometrischen und analytischen Chlorbestimmung die Dissoziationsverhältnisse ermitteln. Danach erweist sich dieses Sol als mittelstarker Elektrolyt. Die Mischungen eines solchen Sols mit gemein-ionischen Salzen folgen den Gesetzen für die Dissoziation gemein-ioniger Elektrolyte. In isanionischen Mischungen dieser Art herrscht die ursprüngliche Ionisation der Komponenten, d. h. es besteht die von der Theorie geforderte wechselseitige Zurückdrängung der Ionisation, welche genau die Wirkung der Verdünnung durch die Mischung aufhebt. Jede durch Zusatz von Elektrolyten bewirkte „Entladung“ der Kolloidteilchen beruht auf der Zurückdrängung der Solionisation durch das zugesetzte Anion. Ist das Löslichkeitsprodukt

Kolloidion-Anion sehr klein, wie bei Sulfat usw., dann tritt schon bei kleinen Zusätzen Flockung ein. Die zur vollständigen Flockung erforderliche Elektrolytmenge überschreitet in diesem Falle, wie bereits Duclaux (loc. cit.) fand, nur wenig den analytisch gefundenen Gehalt des Sols an Anionen. Dagegen übertreffen bei Elektrolyten, deren Anion ein hohes Löslichkeitsprodukt mit dem positiven Solion gibt, die zur Flockung notwendigen Mengen den ursprünglichen Gehalt des Sols an Anionen um ein Vielfaches. In beiden Fällen tritt aber stets für das ins Solkoagulat eingegangene zugesetzte Anion eine äquivalente Menge des ursprünglichen Solanions in die Flüssigkeit, welche maximal dem analytisch bestimmten Gehalt des Sols an Anionen nahekommt. Für Alkalinitätszusatz zum Chloridsol zeigt dies die auf Seite 56 angeführte Beobachtung.

Diese Erscheinung weist zugleich darauf hin, daß bei der Fällung durch verschiedenionige Elektrolyten, wie z. B. von Chloridsol durch Nitrat, im wesentlichen die gleichen Vorgänge stattfinden, wie bei gemein-ionigen. Der Unterschied wird in einer praktisch nicht merklichen Erhöhung des Schwellenwertes der Flockung im ersten Falle zum Ausdruck kommen.

Die Ionisationszurückdrängung ist es auch, welche, wie noch ausgeführt werden soll, die bisher meist angenommene Adsorption der zugesetzten negativen Ionen durch die Kolloidteilchen des Sols vortäuscht.

Schwieriger wird die Frage nach dem Aufbau des komplexen Kolloidions. Durch die Messung der H- bzw. OH-Ionen und der Cl-Ionen, zusammengehalten mit dem Nachweise, daß im gut dialysierten Eisenoxysol weder direkt noch indirekt (im Dialysat oder im Flockungsfiltrat) freie Ferriionen nachweisbar sind, darf zunächst die Vorstellung, daß kolloide Eisenhydroxydteilchen vorliegen, als widerlegt gelten. Die Möglichkeit, gefällttes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  durch Ferrisalze in den Solzustand überzuführen, die weitgehende Aufnahmefähigkeit von Eisenoxysol für Ferrisalze, wobei die Viskosität sinkt und der Dispersitätsgrad wächst, sprechen im Vereine mit unseren Messungen der Anionen dafür, daß die Ferriionen mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sich zum geladenen Kolloidkomplex vereinen. Einen besonderen Anhalt dafür, daß nicht Ferriionen, sondern zweiwertige  $\text{Fe}_2\text{O}_2^{++}$ -Ionen eines Eisenoxychlorids in diesem Sinne wirksam sind, liefern die bisherigen Beobachtungen nicht.

Schematisch würde sich die folgende Formel für das Sol ergeben



Wird nun das Sol einer fortgesetzten Dialyse unterworfen, so lassen sich im Dialysat Chlorionen nachweisen, Ferriionen sind darin auch mit den empfindlichsten Reaktionen nicht nachweisbar. Die Kolloidkationen kommen für den Durchtritt durch die Pergamentmembran nicht in Betracht. Als die Kationen, die mit den Cl-Ionen dialytisch, und zwar in äquivalenter Menge wandern, erwiesen sich, wie der folgende Versuch zeigt, die H-Ionen.

Versuch: Sol B wird 27 Tage im Pergamentpapiersack gegen nicht gewechseltes destilliertes Wasser dialysiert. Menge des Sols 25 ccm, der Außenflüssigkeit 152 ccm.

Untersuchung des Dialysates: Ferriionen negativ; Cl-Gehalt  $2 \cdot 10^{-3} \text{ n}$  (titrimetrisch); H-Ionen:  $\pi = 0,4395 \text{ Volt}$ ;  $\text{pH} = 2,685$ ;  $\text{CH} = 2,07 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ .

Zusammengehalten mit dem Nachweise der H-Ionenneutralität im Sol dürfen wir nach diesem Versuche annehmen, daß bei der Dialyse zunächst ein spurenweises Austreten von H- und Cl-Ionen aus dem Sol erfolgt. Zugleich werden unter Abspaltung von  $\text{FeCl}_3$  aus dem Sol und unter hydrolytischer Zerlegung dieses Salzes weitere H-Ionen freigemacht. Das zurückbleibende  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wird an die Solteilchen angelagert, sodaß Teilchenwachstum und Abnahme ihrer Ladung unter zunehmender Flockungsempfindlichkeit des Sols erfolgt. Die Aufnahmefähigkeit von Eisenoxysol für merkliche Mengen Eisenhydroxyd ist leicht nachweisbar. Die fortschreitende Veränderung des Verhältnisses  $\text{Fe} : \text{Cl}$  im Sol zugunsten von Fe und die wachsende Flockungsempfindlichkeit des Sols mit der Dialyse stehen in festem Zusammenhang.

Die Dialyse erfolgt unter fortschreitender Zerlegung des Sols, sie kann also nicht als Endprodukt eine ursprünglich im Sol vorhandene „Mizellarflüssigkeit“ liefern, die frei neben den „Solmizellen“ bestehen soll, welche letzteren nach Duclaux<sup>15)</sup> selbst wieder aus Kolloidteilchen umgeben von einer Hülle negativer Ionen aufgebaut sind. P. Maffia<sup>16)</sup> hat das mittelst Dialyse gewonnene Cl als freies Cl der Mizellarflüssigkeit und den analytisch im Sol nachweisbaren Cl-Rest als an die Mizellen gebundenes Cl angesehen. Er ist auf diesem Wege zur Aufstellung von Adsorptionsgleichgewichten gelangt, für die in Wirklichkeit, wie unsere direkten Messungen im Sol zeigen, keinerlei tatsächliche Grundlage vorhanden ist.

<sup>15)</sup> J. Duclaux, Journ. de Chim. phys. 7, 405 (1909).

<sup>16)</sup> P. Maffia, Kolloidchem. Beih. 3, 85 (1911).



Was für die Dialyse gilt, trifft auch für die Trennung durch Ultrafiltration zu, soweit es sich um die Elektrolytwanderung durch die Membran handelt. Vor Maffia hat bereits Wo. Ostwald<sup>17)</sup> aus der relativen Leitfähigkeitsverminderung der Kombination Eisenoxysol mit Ammoniumchlorid die „adsorbierte“ Menge dieses Elektrolyten berechnet und die Adsorptionsgleichung gültig gefunden. Leider ist dieses mittelbare Verfahren nicht eindeutig. In die Versuche von Maffia mit Chloridzusatz zum Eisenoxysol und Berechnung der adsorbierten Menge aus dem Unterschied der im Ultrafiltrat oder Dialysat nachweisbaren Cl-Menge und dem Cl-Gehalt des Sols gehen die gleichen Fehler ein, wie bei seinen Auswaschungsversuchen, da auch hier das gesamte im Solrückstand enthaltene Cl als adsorbiert gerechnet, während das im Filtrat nachweisbare als das primär im Sol frei vorhandene betrachtet wird.

Dem Unstande, daß Maffia bei Gewinnung eines Mittelwertes für die zwei Konstanten aus acht Beobachtungen (28 Kombinationen) in einem Verdünnungsbereich von 1 bis 0,1 eine gute Übereinstimmung mit der Adsorptionsformel von Freundlich findet, möchten wir eine ausschlaggebende Bedeutung nicht zumessen. T. Oryng und W. Pauli<sup>18)</sup> konnten für die Aufnahme von Chlor aus Chloriden nicht nur bei reinen Proteinen, sondern auch bei den einfachsten Aminosäuren, wie Glykokoll, die Darstellbarkeit der Resultate durch die Freundlich'sche Adsorptionsformel aufzeigen. Im letzteren Falle kann jedoch gewiß von einer Adsorption im üblichen Sinne keine Rede sein, sondern hier liegt eine hydrolytisch leicht zerlegbare, chemische Verbindung vor.

Während die Versuche von Maffia auf Grund unserer Erfahrungen methodisch zu schwerwiegenden Einwänden Anlaß geben, ist dies für die unter H. Freundlich's Leitung ausgeführten Untersuchungen Gann's<sup>19)</sup> nicht der Fall, soweit es sich um die Bestimmung des aus dem fällenden, solfremden Elektrolyten in das Solkoagulat eintretenden Anteils handelt. Dagegen gelten auch hier die angeführten Bedenken<sup>20)</sup>, die sich gegen die Beweiskraft der

Freundlich'schen Formel für das Vorliegen einer Adsorption im kapillarchemischen Sinne richten. Wohl verdient die von H. Freundlich festgestellte und wiederholt betonte Tatsache, daß so verschiedene Stoffe wie  $\text{As}_2\text{S}_3$  und Tierkohle eine parallele Reihenfolge vieler Elektrolyte in bezug auf das Flockungsvermögen einerseits und die Adsorbierbarkeit andererseits zeigen, starke Beachtung. Dennoch zwingt unsere Unkenntnis der chemischen Natur der Oberfläche einer so wenig definierten und in ihren physikalischen Eigenschaften so inkonstanten Substanz, wie der Tierkohle, in der Bewertung ihrer Reaktionen zu einiger Zurückhaltung, und auch die Möglichkeit anderer Grundlagen für die Wiederkehr ähnlicher Reihen der „adsorbierten“ Elektrolyte bei verschiedenen „Adsorbentien“, als diejenige einer gleichen kapillaren Wirkung, bedarf noch eingehender experimenteller Prüfung.

Die Ergebnisse unserer direkten physikalisch-chemischen Analyse des Sols machen den Begriff Mizelle und Mizellarflüssigkeit für die Konstituenten des Sols überflüssig. Dieser Begriff geht auf die morphologische Betrachtung der Kolloide durch den Botaniker Nägeli zurück, welche mehr oder weniger verhüllt selbst in Arbeiten wirkt, die sich jener Ausdrücke nicht bedienen. Er führte dazu, daß die mit der Trennung der Kolloide durch Ultrafiltration und Dialyse einhergehenden Gleichgewichtstörungen im Sol übersehen wurden. Umgekehrt wurden aus der Untersuchung der so getrennten Produkte Stützen für eine erweiterte Mizellarhypothese (Duclaux) abgeleitet und zugleich Fragen aufgeworfen, wie die einer elektrischen Eigenleitfähigkeit und eines osmotischen Druckes der Mizelle und der Mizellarflüssigkeit. Alle diese Sonderbarkeiten verflüchtigen sich mit dem Anschluß der Metalloxydsol an die typischen Elektrolyte.

Durch unsere Beobachtungen wird wohl die Mizellarhypothese auch in ihrer neueren von Duclaux stammenden Form überflüssig gemacht. Ebenso scheint uns die Auffassung der Elektrolytwirkung auf unsere Sole als Adsorptionserscheinung an Bedeutung verloren zu haben. Hier seien nur noch einige Bemerkungen über diese Frage angeschlossen.

Eine Adsorption wird in zweifacher Weise im Sol angenommen: Zunächst wird die elektropositive Ladung der Kolloidpartikel auf die Adsorption von Kationen, z. B. bei Zsigmondy des zweiwertigen  $\text{Fe}_2\text{O}_2^{++}$  eines Eisenoxychlorids, an die Eisenhydroxydteilchen zurück-

<sup>17)</sup> Wo. Ostwald, Gedenkboek J. M. van Bemmelen (Dresden 1910).

<sup>18)</sup> T. Oryng u. W. Pauli, Biochem. Zeitschr. 70, 368 (1915).

<sup>19)</sup> A. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63 (1916).

<sup>20)</sup> S. a. dem Hinweis R. Zsigmondy's auf die Schmiegsamkeit einer Formel mit zwei Konstanten (Kolloidchemie, 64).

geführt. Die Bezeichnung „Ionenadsorption“ wird hier offenbar gewählt, weil die Analysen verschieden lange dialysierter Sole dafür sprechen, daß wechselnde Mengen Eisenhydroxyd und Ferrisalz unter Bildung verschieden geladener und daher verschieden stabiler Kolloidteilchen reagieren können. Es dürfte jedoch für das Verständnis dieser Variabilität der Verbindungen von sehr fraglichem Gewinn sein, die Begriffe Adsorption oder Adsorptionsverbindung dort anzuwenden, wo für eine kapillarphysikalische Grundlage der Erscheinung, insbesondere für eine Anwendung der Gibbs'schen Oberflächenenergiesätze, kein Anhalt gegeben ist.

Auf der anderen Seite wird im Sinne der Freundlich'schen Fällungstheorie der Kolloide die Entladung von Kolloidteilchen durch die entgegengesetzten Ionen eines zugesetzten Elektrolyten als Adsorption betrachtet. Nach unseren Erfahrungen möchten wir diese Auffassung zunächst für unser Eisenoxydsol und wohl auch für alle positiven oder negativen Sole von analoger Herstellungsweise ablehnen. Wir halten zwei von unseren Versuchen für entscheidend gegen die Adsorptionstheorie und für unsere Vorstellung, daß hier eine typische Ionisationszurückdrängung eines mäßig dissoziierten kolloiden Komplexsalzes stattfindet. Hierher gehört erstens der Nachweis, daß (bei Fehlen einer entsprechenden Menge von anderweitigen nicht kolloiden Kationen im Sol) in isantonischen Mischungen des Sols mit Elektrolyten die von der Theorie geforderte Konzentration des gemeinsamen Ions besteht und zweitens, daß nicht nur negative, sondern auch positive Ionen des zugesetzten Elektrolyten in einer Mischung mit gemeinsamem Anion in dem erwarteten Ausmaße verschwinden. Eine Aufnahme der gleichgeladenen Ionen durch die Solteilchen z. B. Silberionen bei Zusatz von Silbernitrat zu Eisenoxyd(nitrat)sol ist nach der Adsorptionstheorie

ohne neue Annahmen nicht vorherzusehen, dagegen ergibt sich ein solches Verhalten notwendig aus der Wechselseitigkeit der Dissoziationsbeeinflussung.

Auch die bekannte aber bisher in diesem Zusammenhange kaum gewürdigte Tatsache, daß nicht die Menge des zugesetzten Elektrolyten, sondern die Konzentration seiner fällenden (entgegengesetzten) Ionen über den sogenannten Schwellenwert der Solkoagulation entscheidet, ist ein notwendiges Postulat unserer Auffassung. Für die Bildung einer unlöslichen Adsorptionsverbindung käme hingegen wohl in erster Reihe die Menge des zugefügten Elektrolyten unabhängig vom Grade seiner Dissoziation in Betracht. Wie feine Ionisationsdifferenzen der zugefügten Salze in den Zustandsänderungen des Sols zum Ausdruck kommen, haben insbesondere unsere viskosimetrischen Messungen dargetan.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche verweisen insgesamt auf einen engeren Anschluß einer großen Gruppe von anorganischen Kolloiden an die typischen Elektrolyte, ähnlich wie dies an unserem Institute auch für manche hochmolekularen Stoffe kolloiden Charakters, z. B. Eiweißkörper und teilweise auch für die Stärke (M. S a m e c), durchgeführt werden konnte. Die Eigenart des kolloiden Materials läßt allerdings noch eine Fülle von Fragen offen. Es sei hier nur auf den Ursprung der Hydrationsänderung mit dem Altern und auf die interessante Anomalie der elektrischen Leitfähigkeit der Sole bei der Verdünnung hingewiesen. Bekanntlich sind auch die Zusammenhänge von Ionisation, Hydratation und Wertigkeit bei den typischen Elektrolyten noch wenig erforscht, und es scheint uns nicht ausgeschlossen, daß weitere Untersuchungen an den Kolloiden in dieser Richtung wertvolle Aufklärungen bringen können.

*Laboratorium für physik.-chem. Biologie  
der k. k. Universität Wien.*

## Untersuchungen über die Oberflächenspannung von Kolloiden.

Von L. Berczeller.

(Eingegangen am 1. Juni 1917.)

Aus dem physiologischen Institut der Universität Budapest (Direktor Franz Tanyi).

(Zusammenfassender Bericht.)

Die Mikroheterogenität kolloider Systeme hat die Aufmerksamkeit der Forscher auf die Wichtigkeit der Oberflächenerscheinungen gelenkt, denn diese haben für den Biochemiker nicht nur vom kolloidchemischen Standpunkte aus Interesse, sondern es tritt auch ihre Rolle bei der Deutung

der biologischen Strukturen immer mehr und mehr hervor. Die Wichtigkeit dieser Strukturen für die biologischen Vorgänge, insbesondere für den Transport der gelösten Stoffe, hat man besonders seit der mächtigen Entwicklung der physikalischen Chemie erkannt. Allerdings



wurden sie nicht als Oberflächenerscheinung gedeutet, sondern man setzte ohne weiteres immer besondere „Membranen“ und „Wände“ voraus, ohne diese Membranen nachweisen zu können; ebenso wie auch von Physikern zu der Erklärung von Oberflächenerscheinungen an Flüssigkeiten ähnliche „Membranen“ vorausgesetzt wurden (Chwolson's Physik). Zurzeit sind es bloß wenige Untersuchungen, die sich mit den Oberflächenerscheinungen in der lebenden Substanz beschäftigen, obwohl die Anfänge in dieser Richtung schon sehr weit zurückreichen (G. Quinke, O. Bütschli, J. Traube). Die größte Schwierigkeit für den Biochemiker liegt darin, daß die in der Physik und physikalischen Chemie untersuchten Systeme mit den physiologischen kaum vergleichbar sind. Die Physiker haben bis jetzt zumeist die Grenzfläche flüssig-gasförmig untersucht, während die Daten über die Grenzfläche flüssig-flüssig sehr spärliche sind; uns interessieren aber hauptsächlich Fälle, die zur letzteren Gruppe gehören, nämlich die Trennungsoberfläche zwischen hydrophilen Kolloiden und Lösungsmitteln, denn um diese handelt es sich bei den verschiedenen äußeren und inneren Zelloberflächen.

Ich habe mir zunächst die Aufgabe gestellt, das Verhalten von physiologisch wichtigen Substanzen in der Oberfläche flüssig-gasförmig zu untersuchen, und habe mich hierzu durch die bekannt gewordene Tatsache veranlaßt gefühlt, daß zwischen Oberflächen-Aktivität und physiologischer Wirksamkeit der Substanzen ein Parallelismus beobachtet wurde, der auch schon in den früheren Versuchen von Traube zutage getreten ist.

## I.

Meine Untersuchungen bestanden hauptsächlich in Oberflächenspannungsmessungen und wurden mit dem Traube'schen Stalagmometer ausgeführt, einerseits, weil diese Methode eine sehr einfache ist, andererseits, weil die viel benutzte Methode der Kapillaren eben bei Kolloiden versagt.

Ich bin da zunächst der von H. Freundlich berührten Frage nach dem Verhalten der „statischen“ und „dynamischen“ Oberflächenspannungen nähergetreten. Freundlich hat nämlich gefunden, daß eine „statische“ Methode der Oberflächenspannungsmessung immer viel niedrigere Resultate gibt, als eine „dynamische“ und hat dies damit erklärt, daß bei der dynamischen Methode noch nicht alles das in die Oberfläche hinein diffundiert sein kann, was beim Erreichen des Gleichgewichtes tatsächlich hingelangt.

Ich wollte vor allem experimentell prüfen, ob bei verschiedenen Substanzen ein Unterschied in der Geschwindigkeit ihrer Diffusion in die Oberfläche besteht, und habe mich zu diesem Zweck folgender Einrichtung bedient: Am oberen Ende des Traube'schen Stalagmometers wurden mittelst eines T-Stückes ein Mundstück und verschiedene sehr feine Kapillaren befestigt. Nachdem die Flüssigkeit in das Stalagmometer aufgezogen war, ließ ich die Luft bald frei, bald durch die Kapillaren eintreten, wodurch die Bildungsgeschwindigkeit des Tropfens verändert werden konnte.

Diese Versuche haben ergeben, daß sich Kristalloide und Kolloide quantitativ sehr verschieden verhalten. Bei den Kristalloiden macht es nämlich gar keinen oder bloß einen sehr kleinen Unterschied, ob sich der Tropfen schneller oder langsamer bildet; bei den Kolloiden hingegen ist die Differenz groß: bei schneller Tropfenbildung wird die Oberflächenspannung kaum, bei langsamer Tropfenbildung stark erniedrigt. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß hier auch andere Wirkungen mitspielen, der Hauptanteil an den großen Differenzen im Verhalten von Kristalloiden und Kolloiden kommt aber jedenfalls der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit in die Oberfläche zu.

Die folgenden Tabellen enthalten einige Daten zur Illustrierung dessen, was soeben angeführt wurde<sup>1)</sup> (Tabelle I).

Tabelle I.

A. Kristalloide Lösungen.  
Destilliertes Wasser.

t	T	$\Delta$
44	43,80	0
128	43,80	+ 0,20
437	44,00	0,00
705	44,00	

## a) Aethylalkohol, 5 Proz. Alkohol.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	55,80	0,79	+ 0,90	+ 0,47	1,60
233	56,70	4,2			

## b) Amylalkohol, 1:500 Wasser.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	53,20	0,84	0,00	0,00	0,00
240	53,20	4,50	+ 0,20	+ 0,05	0,10
640	53,40	10,1			

<sup>1)</sup> Näheres siehe in meiner Arbeit: Int. Zeitschr. für physik.-chem. Biologie 1, Heft 1—2.

## c) Azeton, 1:25

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	52,80	0,83	-0,60	-2,30	-1,14
70	52,20	1,33	+0,20	+0,36	-0,78
125	52,40	2,39	+0,40	+0,09	0
590	52,80	11,2			

d) Phenol,  
konz. Phenollösung auf das vierfache verdünnt.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	52,40	0,84	-0,40	-0,52	-0,76
120	52,00	2,3	+1,00	+0,21	+1,15
600	53,00	11,3			

## B. Kolloide Lösungen.

a) Witte Pepton,  
einprozentige wässrige Lösung.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	57,00	0,71	+0,80	+0,79	1,4
125	57,80	2,1	+1,20	+1,09	3,4
235	59,00	4,0	+0,20	+0,13	3,7
295	59,20	5,0	+4,60	+0,25	11,9
1793	63,80	28,1			

b) Kasein,  
einprozentige wässrige (Lauge-)Lösung.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	58,20	0,76	+1,20	+2,07	2,07
102	59,40	1,8	+2,30	+1,16	6,0
301	61,70	4,9			

## c) Gelatine, einprozentige wässrige Lösung.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	48,20	0,92	+0,80	+0,63	1,7
170	50,00	3,4	+1,60	+1,08	5,0
318	51,60	6,1			

d) Ovalbumin,  
einprozentige wässrige Lösung.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	44,20	1,00	+2,00	+1,81	4,6
155	46,20	3,4	+2,40	+1,66	10,0
300	48,60	6,2			

e) Natriumoleat,  
0,1prozentige wässrige Lösung.

t	T	$\tau$	$\Delta$	$\delta$	%
44	61,60	0,71	+11,60	+10,95	18,9
150	72,20	2,08	+9,90	+6,60	34,9
300	82,10	3,6			

t bedeutet die Zeit des Abtropfens in Sekunden.  
T bezeichnet die Tropfenzahl.

$\tau$  ist die Bildungszeit eines Tropfens in Sekunden.

$\Delta$  ist die Differenz der Tropfenzahlen.

$\delta$  ist die Differenz der Tropfenzahlen auf 100 Sekunden berechnet.

% bedeutet die auf 100 Tropfen berechnete Differenz der Tropfen.

## II.

Es wurde oben bereits erwähnt, daß in vielen Fällen oberflächenspannungerniedrigende Wirkung an der Oberfläche flüssig-gasförmig und physiologische bzw. pharmakologische Wirksamkeit der Substanzen parallel gehen. Von den vielen hierher gehörigen Erscheinungen soll nur ein einziger Fall herausgegriffen werden und an diesen anknüpfend sollen manche interessante kolloidchemische Erscheinungen besprochen werden.

Es ist insbesondere den Bakteriologen schon längst bekannt, daß die Wirkung des Phenols eine sehr verschiedene ist, je nachdem, welche andere Substanzen sich neben dem Phenol in

Tabelle II.  
Serum + Phenollösung.

Dest. Wasser	Tropfen- zahl der Lösung	Differenz der Tropfen- zahl	Serum	Tropfen- zahl der Lösung	Differenz der Tropfen- zahl
5 ccm dest. Wasser . . . . .	43,8	—	5 ccm Serum I . . . . .	47,6	—
+ 1 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	51,6	7,8	+ 1 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	67,4	19,8
+ 2 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	57,0	13,2	+ 2 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	73,6	26,0
+ 4 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	63,6	19,8			
+ 6 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	67,2	23,4			
Serum	Tropfen- zahl der Lösung	Differenz der Tropfen- zahl	Serum	Tropfen- zahl der Lösung	Differenz der Tropfen- zahl
5 ccm Serum II . . . . .	47,8	—	5 ccm Serum III . . . . .	48,4	—
+ 1 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	67,0	19,2	+ 1 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	66,2	17,8
+ 2 ccm 5prozentige Phenollösung . . . . .	69,6	21,8	Dasselbe nach 4 Stunden gemessen . . . . .	67,4	19,0



der Lösung befinden, und dessen Wirkung bald steigern, bald herabsetzen, oder aber auch uneinflusst lassen. Ich will hier nur einige wichtigere Beispiele erwähnen. Durch Kochsalz in konzentrierteren Lösungen wird die Wirkung des Phenols in großem Maße gesteigert; durch Alkoholzusatz stark herabgesetzt; durch Harnstoff aber gar nicht beeinflusst; ferner wird durch Eiweißlösungen die Wirksamkeit verdünnter Phenollösungen herabgesetzt. Zur Erklärung dieser Erscheinungen wurde von verschiedenen Forschern darauf hingewiesen, daß durch Salzzusatz die Oberflächenspannung einer Phenollösung erniedrigt, durch Alkoholzusatz erhöht, durch Harnstoffzusatz aber nicht beeinflusst wird. Nur die Wirkung der Eiweißlösungen läßt sich auf diese Weise nicht erklären, da beim Vermischen von Eiweißlösungen mit Phenol eine bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung beobachtet wird. Trotzdem werde ich weiter unten beweisen, daß diese Abweichung

eine nur scheinbare ist. Von den oben erwähnten Erscheinungen soll nun insbesondere die Wirkung der Salze und des Eiweißes betrachtet werden.

### A. Die Wirkung der Salze.

Nachdem bereits Bayer gefunden hatte, daß, ähnlich wie beim Phenol, auch beim Natriumglykocolat die Oberflächenspannung durch Salzzusatz herabgesetzt wird, stellte ich es mir zur Aufgabe, zu untersuchen, ob ähnliches auch bei anderen Substanzen stattfindet. Durch meine Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß dies tatsächlich bei den verschiedensten oberflächenaktiven Substanzen der Fall ist. In Tabelle III sind einige diesbezügliche Daten zusammengestellt<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Ausführlichere Daten siehe in meiner Arbeit Biochem. Zeitschr. 60, 173.

Tabelle III.

#### A. Kristalloide. a) Aethylalkohol + Salze. Tropfenzahl des destillierten Wassers 43,8.

5n-NaCl	Tropfen- zahl	3n-KCl	Tropfen- zahl	$n/1-(NH_4)_2SO_4$	Tropfen- zahl
10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96prozentigen Alkohol .	60,0	10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96prozentigen Alkohol .	60,2	10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96prozentigen Alkohol .	60,4
+ 1 ccm 5n-NaCl . . .	60,2	+ 1 ccm 3n-KCl . . .	60,4	+ 1 ccm $n/1-(NH_4)_2SO_4$ .	60,4
+ 2 " " . . .	61,0	+ 2 " " . . .	60,4	+ 3 " " " .	59,4
+ 4 " " . . .	61,6	+ 4 " " . . .	60,6	+ 6 " " " .	58,4
+ 6 " " . . .	61,6	+ 6 " " . . .	60,4		
+ 8 " " . . .	61,6				

$n/1-NH_4Cl$	Tropf.- Zahl	$n/1-AgNO_3$	Tropf.- Zahl	$n/1-Na(CH_3COO)$	Tropf.- Zahl	Dest. Wasser	Tropf.- Zahl
10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96proz. Alkohol .	60,2	10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96proz. Alkohol .	60,4	10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96proz. Alkohol .	60,4	10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96proz. Alkohol .	60,4
+ 2 ccm 96proz. Alkohol .	59,4	+ 1 ccm $n/1-HgNO_3$ .	60,0	+ 1 ccm n-Na(CH <sub>3</sub> COO) .	59,4	—	—
+ 4 ccm 96proz. Alkohol .	58,8	+ 3 " " . . .	59,2	+ 3 ccm n-Na(CH <sub>3</sub> COO) .	58,0	—	—
+ 6 ccm 96proz. Alkohol .	58,2	+ 6 " " . . .	58,4	+ 6 ccm n-Na(CH <sub>3</sub> COO) .	56,4	+ 6 ccm destilliert. Wasser . . .	55,6

#### b) Phenol + Salze.

Tropfenzahl des destillierten Wassers 43,8.

5n-NaCl	Tropfen- zahl	5n-NaCl	Tropfen- zahl	3n-KCl	Tropfen- zahl
5 ccm 5proz. Phenollösung	67,2	5 ccm 2,5proz. Phenollösung	57,8	5 ccm 5proz. Phenollösung	67,0
+ 1 ccm 5n-NaCl . . .	71,0	+ 1 ccm 5n-NaCl . . .	59,8	+ 1 ccm 3n-KCl . . .	67,2
+ 2 " " . . .	72,2	+ 2 " " . . .	60,8	+ 3 " " . . .	67,2
+ 5 " " . . .	72,6	+ 4 " " . . .	61,2	+ 5 " " . . .	65,4
+ 10 " " . . .	70,6	+ 5 " " . . .	61,4	+ 10 " " . . .	63,0
+ 15 " " . . .	67,2	+ 10 " " . . .	62,8	+ 15 " " . . .	61,0
+ 20 " " . . .	66,2	+ 15 " " . . .	60,8		

n-NH <sub>4</sub> Cl	Tropfen- zahl	Konz. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tropfen- zahl	Dest. Wasser	Tropfen- zahl
5 ccm 5proz. Phenollösung	67,2	5 ccm 5proz. Phenollösung	67,2	10 ccm 5proz. Phenollösung	67,2
+ 1 ccm n-NH <sub>4</sub> Cl . . .	66,0	+ 1 ccm n-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	66,4	+ 5 ccm dest. Wasser . .	57,6
+ 3 " " " . . .	63,4	+ 3 " " " . . .	64,8	+ 10 " " " " . . .	53,4
+ 4 " " " . . .	61,4	+ 5 " " " . . .	61,8	+ 15 " " " " . . .	51,4
+ 10 " " " . . .	57,8	+ 10 " " " . . .	58,8	+ 20 " " " " . . .	50,4
+ 15 " " " . . .	55,4	+ 15 " " " . . .	56,6		

## c) Thymol + Salze.

Tropfenzahl des destillierten Wassers 43,8.

5n-NaCl	Tropfen- zahl	3n-KCl	Tropfen- zahl	Dest. Wasser	Tropfen- zahl
5 ccm konzent. wässrige Thymollösung . . .	68,0	5 ccm gesättigte wässrige Thymollösung . . .	74,2	5 ccm gesättigte wässrige Thymollösung . . .	73,8
+ 1 ccm 5n-NaCl . . .	72,6	+ 1 ccm 3n-KCl . . .	74,6	—	—
+ 2 " " " . . .	74,2	+ 3 " " " . . .	75,4	—	—
+ 3 " " " . . .	74,2	+ 5 " " " . . .	76,4	+ 5 ccm dest. Wasser . .	63,4
+ 5 " " " . . .	74,8	+ 10 " " " . . .	74,8	+ 10 " " " " . . .	56,4
+ 10 " " " . . .	72,2	+ 15 " " " . . .	72,0	—	—
+ 15 " " " . . .	71,6	+ 20 " " " . . .	70,2	+ 20 ccm dest. Wasser . .	54,4
+ 20 " " " . . .	69,4			+ 25 " " " " . . .	53,2
+ 25 " " " . . .	68,2			+ 30 " " " " . . .	52,0
+ 30 " " " . . .	67,6				

## d) Natriumglykocholat und Glykocholsäure + Salze\*).

Tropfenzahl des destillierten Wassers 43,8.

5n-NaCl	Tropf- Zahl	5n-NaNO <sub>3</sub>	Tropf- Zahl	3n-KCl	Tropf- Zahl	n <sub>1</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tropf- Zahl
10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	50,2	10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	50,0	10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	50,2	10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	50,0
+ 2 ccm 5n-NaCl	60,0	+ 2 ccm 3n-NaNO <sub>3</sub>	58,6	+ 2 ccm 3n-KCl	58,2	+ 2 ccm n <sub>1</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,2
+ 5 " " "	63,2	+ 5 " " "	61,0	+ 5 " " "	60,2	+ 5 " " "	58,0
+ 10 " " "	64,4	+ 10 " " "	62,8	+ 10 " " "	61,6	+ 10 " " "	58,4
+ 15 " " "	65,2	+ 15 " " "	63,0	+ 15 " " "	61,4	+ 15 " " "	58,0
+ 20 " " "	65,2	+ 20 " " "	63,0	+ 5 Tr. n <sub>20</sub> -HCl	64,6	+ 25 Tr. n <sub>20</sub> -HCl	60,8
+ 10 Tr. n <sub>20</sub> -HCl	68,8	+ 5 Tr. n <sub>20</sub> -HCl	63,2	+ 25 " " "	64,4	+ 50 " " "	60,8
+ 25 " " "	68,6	+ 25 " " "	65,4	+ 50 " " "	64,2		
+ 100 " " "	66,4	+ 50 " " "	65,6				

\*) Der Zusatz von Salzsäure erfolgt immer in dem Gemisch, das im vorangehenden Versuch in jeder Kolumne der Tabelle angeführt ist.

n <sub>1</sub> -KNO <sub>3</sub>	Tropf- Zahl	n <sub>1</sub> -BaCl <sub>2</sub>	Tropf- Zahl	Dest. Wasser	Tropf- Zahl	n <sub>20</sub> -HCl	Tropf- Zahl
10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	49,8	10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	50,2	10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	50,4	10 ccm <sup>1/2500</sup> -Natriumglykocholatlösung	50,4
+ 2 ccm n <sub>1</sub> -KNO <sub>3</sub>	56,4	+ 2 ccm n <sub>1</sub> -BaCl <sub>2</sub>	59,2	+ 10 ccm dest. Wass.	50,2	+ 50 Tr. n <sub>20</sub> -HCl	59,2
+ 5 " " "	57,0	+ 5 " " "	58,4	+ 20 " " "	49,4	+ 100 " " "	58,8
+ 10 " " "	56,4	+ 10 " " "	57,6				
+ 25 Tr. n <sub>20</sub> -HCl	61,4	+ 25 Tr. n <sub>20</sub> -HCl	60,6				
+ 50 " " "	61,2	+ 50 " " "	60,4				
+ 100 " " "	60,2	+ 100 " " "	59,4				

## B. Kolloide. a) Witte-Pepton + Salze.

Tropfenzahl des destillierten Wassers 43,8.

5n-NaCl	Tropfen- zahl	n <sub>1</sub> -KNO <sub>3</sub>	Tropfen- zahl	n <sub>1</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tropfen- zahl
5 ccm einproz. Witte-Pepton	55,8	5 ccm einproz. Witte-Pepton	55,8	5 ccm einproz. Witte-Pepton	55,8
+ 2 ccm 5n-NaCl . . .	57,6	+ 1 ccm n <sub>1</sub> -KNO <sub>3</sub> . . .	55,8	+ 1 ccm n <sub>1</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	55,2
+ 5 " " " . . .	59,6	+ 3 " " " . . .	56,2	+ 4 " " " . . .	55,6
+ 7 " " " . . .	61,0	+ 5 " " " . . .	55,4	+ 8 " " " . . .	55,6



### b) Kasein + Salze.

5n-NaCl	Tropfen- zahl	5n-NaCl	Tropfen- zahl
0,5prozentige Lösung von Büffelkasein	51,6	0,5prozentige Lösung von Büffelkasein	51,8
+ 100 Tropfen $n_{10}$ -KOH . . . . .	49,8	—	—
+ 1 ccm 5n-NaCl . . . . .	53,0	+ 1 ccm 5n-NaCl . . . . .	56,4
+ 3 " " . . . . .	54,6	+ 3 " " . . . . .	57,4
+ 5 " " . . . . .	55,0	+ 5 " " . . . . .	57,2
+ 10 " " . . . . .	55,8	+ 10 " " . . . . .	57,0

5n-NaCl	Tropfen- zahl	Destilliertes Wasser	Tropfen- zahl
0,5prozentige Lösung von Büffelkasein	51,8	0,5prozentige Lösung von Büffelkasein	51,8
+ 100 Tropfen $n_{10}$ -HCl . . . . .	49,2	—	—
+ 1 ccm 5n-NaCl . . . . .	53,2	+ 1 ccm destilliertes Wasser . . . . .	51,2
+ 3 " " . . . . .	56,2	+ 3 " " . . . . .	50,0
+ 5 " " . . . . .	55,6	+ 5 " " . . . . .	49,2
+ 10 " " . . . . .	55,6	+ 10 " " . . . . .	47,8

c) Die Wirkung einiger nichtkapillaraktiven Nicht-Elektrolyte auf die Oberflächenspannung von Alkohol-, Phenol- und Natriumglykocholatlösungen.  
Tropfenzahl des destillierten Wassers 43,8.

Alkohol + Karbamid		Phenol + Karbamid		Natriumglykocholat + Karbamid	
	Tropfen- zahl		Tropfen- zahl		Tropfen- zahl
10 ccm dest. Wasser + 1 ccm 96 procentigen Alkohol	60,4	5 ccm fünfproz. Phenol- lösung	67,0	10 ccm $\frac{1}{2500}$ -Natriumglyko- cholat	50,2
+ 1 ccm fünfproz. Karbamid	59,0	+ 5 ccm fünfproz. Karbamid	57,2	+ 5 ccm fünfproz. Karbamid	49,6
+ 3 " " "	58,0	+ 10 " " "	53,2	+ 10 " " "	48,6
+ 6 " " "	56,2	+ 15 " " "	51,2	+ 50 Tr. $\frac{n}{20}$ -HCl	57,2
				+ 100 " " "	56,4

Natriumglykocholat + Dextrose		Natriumglykocholat + Maltose		Natriumglykocholat + Mannit	
	Tropfen- zahl		Tropfen- zahl		Tropfen- zahl
10 ccm $\frac{1}{2500}$ -Natriumglyko- cholat	50,2	10 ccm $\frac{1}{2500}$ -Natriumglyko- cholat	50,2	10 ccm $\frac{1}{2500}$ -Natriumglyko- cholat	50,2
+ 2 ccm 10proz. Dextrose	50,2	+ 2 ccm 10proz. Maltose	50,6	+ 2 ccm 10proz. Mannit	50,2
+ 5 " " "	50,4	+ 5 " " "	50,6	+ 5 " " "	50,2
+ 10 " " "	49,6	+ 10 " " "	50,2	+ 10 " " "	50,0
+ 25 Tr. $\frac{n}{20}$ -HCl	57,4	+ 25 Tr. $\frac{n}{20}$ -HCl	58,2	+ 25 Tr. $\frac{n}{20}$ -HCl	58,2
+ 50 " " "	57,8	+ 50 " " "	59,2	+ 50 " " "	58,2
+ 100 " " "	58,0	+ 100 " " "	59,0		

Die Oberflächenspannung des Wassers wird durch Salzzusatz erhöht, hingegen die Oberflächenspannung in den wässerigen Lösungen kapillar-aktiver Substanzen erniedrigt. Diese Erscheinung kann auf Grund des Gibbs-Thomson'schen Prinzipes in folgender Weise erklärt werden. Nach diesem Prinzipie konzentrieren sich solche Substanzen in der Oberfläche, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, und umgekehrt befinden sich solche Substanzen im Innern der Flüssigkeit in konzentrierter Lösung, welche die Oberflächenspannung der Lösungsmittel erhöhen. Wenn auf Salzzusatz die kapillar-aktive Substanz sich so verhält wie eine konzentriertere Lösung, so

ist es am wahrscheinlichsten, anzunehmen, daß sie sich auch in der Oberfläche sehr konzentriert. Dadurch ist ja auch am einfachsten die größere pharmakologische Wirksamkeit erklärt, indem eben die Erscheinung darauf zurückgeführt wird, daß die Wirkung in Gegenwart von Salzen deshalb stärker ist, weil in diesem Falle mehr von der kapillar-aktiven Substanz in der Oberfläche vorhanden ist (Tabelle IV).

Diese Erklärung soll noch durch die folgenden Versuche bewiesen werden. Wenn die Salzwirkung einfach darauf beruht, daß quasi eine Konzentrierung der Lösung der kapillaraktiven Substanz stattfindet, so müssen sich konzentrierte wässrige Lösungen der Substanz

Thymol gesättigte Lösung in	Tropfen- zahl	Menthol gesättigte Lösung in	Tropfen- zahl	Kampfer gesättigte Lösung in	Tropfen- zahl
$n_{100}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	69,80	$n_{100}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	71,2	$n_{100}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	62,20
$n_{10}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	68,20	$n_{10}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	70,2	$n_{10}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	61,80
$n_{1/1}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	68,60	$n_{1/1}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	70,0	$n_{1/1}^{20}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . .	61,00
destilliertes Wasser	70,20	destilliertes Wasser	72,0	destilliertes Wasser	61,40

Thymol	Tropfenzahl der Lösung	Tropfenzahl der Lösung im Mittel
Destilliertes Wasser . .	70,2	43,8
$n_{100}^{\circ}$ -KCl . . . . .	68,4	43,8
$n_{10}^{\circ}$ -KCl . . . . .	68,6	43,8
$n_{1}^{\circ}$ -KCl . . . . .	68,8	46,0
$n_{1}^{\circ}$ -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	69,8	46,4
$n_{1}^{\circ}$ -NaCl . . . . .	70,4	44,8
$n_{1}^{\circ}$ -Na-Azetat . . . . .	69,4	45,6
$n_{1}^{\circ}$ -KJ . . . . .	70,4	49,8

gleich verhalten, ob sie Salz enthalten oder nicht, die Oberflächenspannung der Lösungen muß in beiden Fällen gleich sein. Wie aus Tabelle IV ersichtlich ist, verhalten sich die Oberflächenspannungen von salzhaltigen und ohne Salz bereiteten konz. Lösungen der oberflächenaktiven Substanzen ganz gleich, wodurch also bewiesen wurde, daß die Wirkung der Salze tatsächlich in einer Konzentrierung der oberflächenaktiven Substanzen besteht.

Es soll im Anschluß an obige Ausführungen hier einiges über die sogen. Aussalzungen besprochen werden. Es ist schon längst bekannt, daß viele Substanzen auf Zusatz von Salzen aus ihren Lösungen ausgeschieden werden, doch wurde erst von Spiro und Bruns gezeigt, daß in vielen Fällen die pharmakologische Wirksamkeit und Aussalzbarkeit sich parallel verändern. Nach dem, was oben gesagt wurde, bestünde die Aussalzung darin, daß in Gegenwart von Salzen eine geringe Menge der oberflächenaktiven Substanz imstande ist, dieselbe Oberflächenspannungserniedrigung hervorzurufen, als eine größere Menge derselben Substanz in einer Lösung, die kein Salz enthält. Man kann alle diese Erscheinungen am einfachsten dadurch erklären, daß durch Salzzusatz die Lösungen konzentriert werden, oder was damit gleichbedeutend ist, daß ein Teil des Wassers, das der oberflächenaktiven Substanz als Lösungsmittel diene, ihr entzogen und von dem Salz gebunden wird; mit anderen Worten: die obigen Erscheinungen können durch eine Hydratbildung der Salze erklärt werden.

Es wurde bereits oben erwähnt, daß konzentrierte Salzlösungen sich nicht so verhalten wie verdünnte Salzlösungen gegenüber konzentrierten Lösungen der oberflächenaktiven

Substanzen. In vielen Fällen konnte nämlich nachgewiesen werden, daß durch solche oberflächenaktiven Substanzen — besonders Thymol und ähnliche andere Substanzen, die im Wasser nur minimal löslich sind — die Oberflächenspannung von konzentrierten Salzlösungen gar nicht erniedrigt wird, was am einfachsten damit erklärt werden kann, daß in der konzentrierten Lösung das Wasser vollkommen gebunden wird. Für die Versuche, in denen wie oben nur sehr schwer lösliche Substanzen verwendet waren, ergibt sich diese Erklärung von selbst, weil die Löslichkeit der Substanzen im Vergleich mit der Löslichkeit der Salze vernachlässigt werden kann, indem die betreffende Substanz nur sozusagen als Indikator für den durch Salz gebundenen und nicht gebundenen Zustand des Wassers dient. Würde man leichter lösliche Substanzen nehmen, würde sich dadurch auch die Sache komplizierter gestalten, da es hier zu einer förmlichen Verteilung des Lösungsmittels zwischen Salz und oberflächenaktiver Substanz kommen muß.

### Tabelle V.

Gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung	Tropfenzahl
Mit Kampfer gesättigt . . . . .	46,6
Mit Menthol       " . . . . .	46,8
Mit Thymol       " . . . . .	46,8
<b>Natriumglykocholat + <math>(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4</math>.</b>	
	<b>Tropfenzahl</b>
10 ccm $\frac{1}{2500}$ -Natriumglykocholat . . . . .	50,6
+ 5 ccm konz. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	70,8
+ 10   "   "   "   "   "   " . . . . .	73,4
+ 15   "   "   "   "   "   " . . . . .	75,0
+ 20   "   "   "   "   "   " . . . . .	74,2
Mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigte Lösung . . . . .	46,6



Aus den Untersuchungen von Hofmeister wissen wir, daß die Aussalzung von Eiweißkörpern ganz ähnlich verläuft wie die des Phenols und anderer Nichtelektrolyte. Dementsprechend konnte ich bei den oberflächenaktiven Eiweißkörpern (Kasein, Pepton) nachweisen, daß bei ihnen ebenfalls durch den Zusatz von Salzen die Oberflächenspannung erniedrigt wird. Hier gestalten sich die Verhältnisse noch komplizierter als bei den besser löslichen kristalloiden Nichtelektrolyten, deswegen habe ich mich vorläufig mit dem Nachweise begnügt, daß in dieser Beziehung ein vollkommener Uebergang zwischen kristalloiden und kolloiden Lösungen vorhanden ist.

### B. Die Wirkung von Phenol auf Eiweißlösungen.

Es wurde bereits auf die bekannte Tatsache hingewiesen, daß die Wirkung von Phenollösungen auf Bakterien durch Zusatz von Eiweiß vermindert wird. Ich habe deswegen die Oberflächenspannung von Lösungen bestimmt, die Phenol und Eiweiß enthalten. Diese Versuche ergaben jedoch einen scheinbaren Gegensatz zu den bisherigen Resultaten, da die Ober-

flächenspannungserniedrigung von Eiweiß-Phenollösungen bedeutend größer als die Summe der Oberflächenspannungserniedrigungen beider Lösungen gefunden wurde; zwar kann durch weiteren Zusatz von Phenol endlich erreicht werden, daß diese Oberflächenspannungserniedrigung des Phenol-Eiweißgemisches kaum größer ist, als die einer entsprechenden Phenollösung allein, — ohne daß es hierbei zu einer vollkommenen Fällung des Eiweißes gekommen wäre, wenn auch manchmal eine sichtbare Trübung der Lösung beobachtet wurde.

Ähnliches wurde beobachtet, wenn ich statt Phenol Chloralhydrat verwendete, und weiterhin die Versuche durch Verwendung von Serumalbumin-, Ovalbumin-, Pepton-, Erepton-, Glykokoll-Lösungen variierte. Allerdings haben die Eiweißlösungen eine viel größere Wirkung, als dessen Abbauprodukte.

Andererseits konnte ich dieselbe Erscheinung bei kapillar-aktiven Nichtelektrolyten, wie Alkohol, Formaldehyd, Thymol, Kampfer nicht nachweisen. Einige diesbezügliche Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, nähere Daten finden sich in meiner Arbeit<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> Biochem. Zeitschr. 66, 191 (1914).

Tabelle VI.  
a) Phenol.

Destilliertes Wasser	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	einprozentiges Ovalbumin	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	10prozentiges Ovalbumin	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm destilliertes Wasser	43,8	—	5 ccm einprozentiges Ovalbumin	43,8	—	5 ccm 10prozentiges Ovalbumin	51,6	—
+ 1 ccm ca. 4proz. Phenollösung	49,6	5,8	+ 1 ccm ca. 4proz. Phenollösung	51,6	7,8	+ 1 ccm ca. 4proz. Phenollösung	60,4	8,6
+ 2 ccm ca. 4proz. Phenollösung	53,6	9,8	+ 2 ccm ca. 4proz. Phenollösung	55,2	11,4	+ 2 ccm ca. 4proz. Phenollösung	62,6	11,0
+ 3 ccm ca. 4proz. Phenollösung	56,4	12,6	+ 3 ccm ca. 4proz. Phenollösung	58,2	14,4	+ 3 ccm ca. 4proz. Phenollösung	64,8	13,2
+ 5 ccm ca. 4proz. Phenollösung	58,6	14,8	+ 5 ccm ca. 4proz. Phenollösung	60,6	16,8	+ 5 ccm ca. 4proz. Phenollösung	66,4	14,8
0,1 prozentiges Witte-Pepton	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	einprozentiges Witte-Pepton	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	10prozentiges Erepton	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm 0,1 prozentiges Witte-Pepton	50,8	—	5 ccm einprozentiges Witte-Pepton	55,4	—	5 ccm 10prozentiges Erepton	53,4	—
+ 1 ccm ca. 4proz. Phenollösung	58,8	8,0	+ 1 ccm Phenollösung	65,4	10,0	+ 1 ccm Phenollösung	60,4	7,0
+ 2 ccm ca. 4proz. Phenollösung	61,6	10,8	+ 2 ccm Phenollösung	69,8	14,4	+ 2 ccm Phenollösung	63,4	10,0
+ 3 ccm ca. 4proz. Phenollösung	63,0	12,2	+ 3 ccm Phenollösung	71,2	15,8	+ 3 ccm Phenollösung	65,4	12,0
+ 5 ccm ca. 4proz. Phenollösung	65,6	14,8	+ 5 ccm Phenollösung	72,6	17,2	+ 5 ccm Phenollösung	67,6	14,2

## b) Para-Kresol.

Destilliertes Wasser	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	Serum	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm destilliertes Wasser	43,8	—	5 ccm Serum	49,4	—
+ 1 ccm gesättigtes wäss. Parakresol	55,4	11,6	+ 1 ccm gesättigtes wäss. Parakresol	68,6	19,2
+ 3 " " " "	70,8	15,4	+ 3 " " " "	76,6	8,0
+ 5 " " " "	78,0	7,2	+ 5 " " " "	78,2	1,6
+ 7 " " " "	82,8	4,8	+ 7 " " " "	80,2	1,8

## c) Chloralhydrat.

Destilliertes Wasser	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	Serumalbumin	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	Ovalbumin	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm destilliertes	43,8	—	5 ccm 5prozentiges Serumalbumin	45,8	—	5 ccm 10prozentiges Ovalbumin	49,2	—
+ 1 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	47,2	3,4	+ 1 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	51,8	6,0	+ 1 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	54,8	5,6
+ 2 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	50,3	3,1	+ 2 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	53,8	2,0	+ 2 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	56,8	2,0
+ 3 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	50,9	0,5	+ 3 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	55,2	1,4	+ 3 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	58,6	1,8
+ 5 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	52,4	1,6	+ 5 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	56,4	1,2	+ 5 ccm Chloralhy- dratlösung . . .	61,2	2,6

Witte-Pepton	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	Erepton	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm einproz. Witte-Peptonlösung	56,8	—	5 ccm zehnprozentige Ereptonlösung	53,2	—
+ 1 ccm Chloralhydratlösung . . .	63,6	6,8	+ 1 ccm Chloralhydratlösung . . .	57,6	4,4
+ 2 " " " . . .	66,6	3,0	+ 2 " " " . . .	58,6	1,0
+ 3 " " " . . .	67,4	0,8	+ 3 " " " . . .	59,2	0,6
+ 5 " " " . . .	68,4	1,0	+ 5 " " " . . .	59,8	0,6

Tabelle VII. a) Serum + Triazetin.

Destilliertes Wasser	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	Serum	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm destilliertes Wasser	43,8	—	5 ccm Serum	49,0	—
+ 1 ccm gesättigtes wäss. Triazetin	57,0	13,2	+ 1 ccm gesättigtes wäss. Triazetin	60,6	11,6
+ 3 " " " "	62,6	5,6	+ 3 " " " "	66,4	5,8
+ 5 " " " "	67,0	4,4	+ 5 " " " "	69,2	2,8
+ 7 " " " "	69,4	2,4			

## b) Kampfer + Serum.

Destilliertes Wasser	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	Serum	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm destilliertes Wasser	43,8	—	5 ccm Serum	47,4	—
+ 1 ccm gesätt. wäss. Kampferlösung	44,8	1,0	+ 1 ccm gesätt. wäss. Kampferlösung	47,6	0,2
+ 3 " " " "	45,6	0,8	+ 3 " " " "	48,6	1,0
+ 5 " " " "	46,2	0,6	+ 5 " " " "	49,0	0,4
+ 7 " " " "	46,6	0,4	+ 7 " " " "	49,2	0,2



## c) Thymol + Serum.

Destilliertes Wasser	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl	Serum	Tropfenzahl der Lösung	Differenz der Tropfenzahl
5 ccm destilliertes Wasser . . . . .	43,8	—	5 ccm Serum . . . . .	49,8	—
+ 1 ccm Thymol . . . . .	65,0	21,2	+ 1 ccm Thymol . . . . .	53,0	3,2
+ 3 " " . . . . .	72,2	7,2	+ 3 " " . . . . .	57,6	4,6
+ 5 " " . . . . .	72,6	0,4	+ 5 " " . . . . .	60,0	2,4

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob die Oberflächenspannungsniedrigung durch die Oberflächenkonzentration des Eiweißes oder durch die des Phenols hervorgerufen wird. Da es bekannt ist, daß das Eiweiß durch Phenol verändert wird, war es schon von vornherein wahrscheinlich, daß die obenerwähnte Veränderung der Oberflächenspannung durch eine Aenderung im Verhalten des Eiweißes und nicht durch die des Phenols verursacht wird.

Da die vollkommene Fällung des Eiweißes durch Phenol ein irreversibler Vorgang ist, dürfte ich auch für meine Versuche wenigstens eine nicht vollkommene reversible Veränderung des Eiweißes annehmen; und nun untersuchte ich, wie die Oberflächenspannung des Eiweißes sich verhält, nachdem das Phenol aus dem Gemisch entfernt wurde. Ich dachte daran, das Phenol durch Benzol auszuschütteln, da Benzol die Oberflächenspannung des Wassers nicht verändert. Um jedoch die Bildung einer Emulsion und hierdurch auch eine teilweise Fällung des Eiweißes zu verhindern, mußte ich vom Ausschütteln absehen und konnte dadurch zum Ziele gelangen, daß ich solange Benzol durch die phenolhaltige Eiweißlösung tropfen ließ, bis die Oberflächenspannung der Lösung konstant wurde.

Auf diese Weise fand ich, daß die Oberflächenspannung der von Phenol befreiten Eiweißlösung wesentlich geringer ist, als vor dem Zusatz von Phenol, wodurch es erwiesen ist, daß das Eiweiß es ist, dessen Oberflächenspannung durch das Phenol verändert wird.

Diese Erscheinung bietet auch deswegen ein Interesse, weil bei der Denaturierung durch Erhitzen, die auch irreversibel ist, eine ähnliche Veränderung stattfindet. Bei mäßigem Erwärmen, aber besonders beim Aufkochen wird die Oberflächenspannung der Eiweißlösungen immer verringert; wobei es gleichgiltig ist, ob es zu einer Ausflockung kommt oder nicht<sup>4)</sup>.

Tabelle VIII.

5 % Serumalbumin + Phenol	1.	2.	3.	4.	5.
56,6	52,4	51,4	51,2	51,2	51,2
52,0	49,0	48,4	48,4	48,4	—

## III.

In meiner soeben angeführten Arbeit habe ich darauf hingewiesen, daß die Abnahme der Oberflächenspannung durch das Erhitzen darauf hinweist, daß es sich hierbei um eine Spaltung mit Wasseraufnahme handelt; denn die Albumosen zeigen eine größere oberflächenspannungsniedrigende Wirkung als das Eiweiß, ebenso, wie sie auch ein erhöhtes Säurebindungsvermögen besitzen. Diese meine Ergebnisse stehen im Einklange mit der Auffassung von H. Chick und J. Martin<sup>5)</sup>, die die Hitze-koagulation des Eiweißes als Reaktion des Eiweißes mit Wasser auffassen (Tabelle IX).

<sup>4)</sup> Siehe meine Arbeit in der Biochem. Zeitschr. 66, 193.

<sup>5)</sup> H. Chick u. J. Martin, Journ. of Phys. 40, 404.

Tabelle IX. Die Oberflächenspannung von denaturierten und nicht denaturierten Eiweißlösungen. Tropfenzahl des Wassers 43,8.

	Tropfenzahl der Eiweißlösung		Bemerkungen
	nativ	denaturiert	
einprozentiges Ovalbumin Merck I . . . . .	43,4	45,0	} Minimale Trübung Milchig Ein wenig opaleszierend
" " " II . . . . .	43,8	45,6	
" " (nativ) . . . . .	44,0	47,0	
" Serumalbumin (Merck) . . . . .	44,2	46,6	
" " " " . . . . .	46,2	50,2	
Serum 1:10 verdünnt . . . . .	45,8	48,2	

Man könnte also daran denken, daß Phenol und Chloralhydrat erniedrigend auf die Oberflächenspannung der Eiweißlösungen wirken, eben weil sie, wenn auch schwache, Säuren sind.

## IV.

In den unter II. und III. behandelten Tabellen handelt es sich um Erscheinung der Oberflächenspannungserniedrigung, die an kristallinen und kolloiden Substanzen beobachtet werden, wenn diese aus ihren Lösungen abgeschieden werden. Ganz ähnliche Erscheinungen konnte man an Lösungen von Alkaloidsalzen beim Zusatz von Laugen beobachten.

Traube war es, der zuerst beobachtet hatte, daß in Lösungen von Alkaloidsalzen die Oberflächenspannung durch Zusatz von Basen stark erniedrigt wird, und daß mit dieser Erniedrigung die Erhöhung der Giftigkeit parallel einherläuft. Es wurde sodann von Csáki und mir<sup>6)</sup> zuerst nachgewiesen, daß, wenn durch Zugabe von Lauge die Base in Freiheit gesetzt

<sup>6)</sup> L. Berczeller u. Csáki, Biochem. Zeitschr. 53, 258.

wird, diese sich in der Lösung in kolloidem Zustande befindet. Zu dieser Annahme führte uns einerseits die Tatsache, daß sich die Base an diesen Lösungen allmählich abscheidet, andererseits die Tatsache, welche Wein<sup>7)</sup> zuerst beobachtet hatte. Er hat nämlich gefunden, daß Alkaloide in frisch gefälltem Zustande leichter wasserlöslich sind, als wenn sie vor langer Zeit gefällt waren; aber auch die Lösungen des frisch gefällten Alkaloides sind nicht stabil. Dies allein spricht bereits dafür, daß es sich um kolloide Lösungen handelt. Den direkten Beweis dafür, daß die alkalischen Alkaloidlösungen kolloid sind, haben Traube und Onodera gebracht, die in diesen Lösungen ultramikroskopische Teilchen fanden. Aus ihren Untersuchungen geht aber auch hervor, daß kein Zusammenhang zwischen Teilchenzahl und Oberflächenspannungserniedrigung besteht, womit es auch übereinstimmt, daß wir bis jetzt keinen einzigen Fall kennen, wo ultramikroskopische sichtbare Teilchen die Oberflächenspannung erniedrigen (Tabelle X).

<sup>7)</sup> Wein, Dissertation (1911).

Tabelle X.

Die Veränderung der Oberflächenspannung der Alkaloidlösungen mit der Zeit

Zusatz	Zeit	Tropfenzahl	Anmerkung
Atropinsulfat 0,33 prozentige Lösung			
0	sofort	69,8	
+ 25 Tropfen $n_{10}$ -KOH	"	82,6	
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 15 Minuten	73,0	15 Minuten lang am kochenden Wasserbade gehalten (Probe A)
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 62 Stunden	74,4	Im Eisschrank gehalten (Probe B)
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 7 Tagen	70,4	Probe A
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 4 "	71,4	Probe B
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 4 "	71,0	} Die Proben wurden bei Zimmertemperatur aufbewahrt
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 8 "	71,2	
Kokainhydrochlorid 0,33 prozentige Lösung			
0	sofort	71,4	
+ 25 Tropfen $n_{10}$ -KOH	"	90,0	
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 15 Minuten	74,0	15 Minuten lang am kochenden Wasserbade gehalten (Probe A)
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 48 Stunden	71,4	Im Eisschrank gehalten (Probe B)
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 9 Tagen	71,6	Probe A
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 9 "	71,6	Probe B
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 3 "	70,6	} Die Proben wurden bei Zimmertemperatur aufbewahrt
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 9 "	70,8	
Physostigminhydrochlorid 0,33 prozentige Lösung			
0	sofort	71,8	
+ 25 Tropfen $n_{10}$ -KOH	"	77,6	
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 15 Minuten	77,6	15 Minuten lang am kochenden Wasserbade gehalten (Probe A)
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 48 Stunden	80,2	Im Eisschrank gehalten (Probe B)
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	nach 7 Tagen	75,4	Probe A
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 11 "	78,0	Probe B
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 3 "	72,0	} Die Proben wurden bei Zimmertemperatur aufbewahrt
+ 25 " $n_{10}$ -KOH	" 9 "	72,0	





Tabelle XII.

## a) Serumalbumin + Seife.

50 ccm ca. zweiprozentiges Serumalbumin	46,6	50 ccm destilliertes Wasser	43,8
+ 25 Tropfen $\frac{1}{1500}$ Na-Oleatlösung	46,6	+ 25 Tropfen Na-Oleatlösung	47,4
+ 50 " " " "	46,6	+ 50 " " " "	49,4
+ 100 " " " "	46,8	+ 100 " " " "	51,0
+ 150 " " " "	49,2	+ 150 " " " "	57,6

## b) Stärke + Seife.

50 ccm destilliertes Wasser	43,8	50 ccm einproz. Amylum sol.	44,2	50 ccm einproz. Amylum trit.	43,6
+ 50 Tropf. $\frac{1}{500}$ -Na-Oleat	46,6	+ 50 Tropfen Na-Oleat	44,2	+ 50 Tropfen Na-Oleat	44,0
+ 100 " $\frac{1}{500}$ -Na-Oleat	46,8	+ 100 " Na-Oleat	45,6	+ 100 " Na-Oleat	44,6
+ 150 " $\frac{1}{500}$ -Na-Oleat	49,2	+ 150 " Na-Oleat	46,8	+ 150 " Na-Oleat	45,0
+ 200 " $\frac{1}{500}$ -Na-Oleat	58,6	+ 200 " Na-Oleat	51,8	+ 200 " Na-Oleat	46,6

## c) Cholesterin + Seife.

Cholesterinlösung	Tropfen- zahl		Tropf- Zahl	Destilliertes Wasser	Tropf- Zahl	
	1. Vers.	2. Vers.				
5 ccm Cholesterinlösung	44,3	44,2	5 ccm Cholesterinlösung	44,3	5 ccm destilliertes Wasser	43,8
+ 5 ccm 0,1 proz. Na-Oleat	53,2	53,0	+ 5 ccm 0,1 proz. Na-Oleat	53,0	+ 5 ccm 0,1 proz. Na-Oleat	52,6
+ 5 Tropfen $\frac{n}{20}$ -KOH	49,8	50,0	} sogleich mit 25 Tropfen $\frac{n}{20}$ -KOH versetzt	53,8	+ 5 Tropfen $\frac{n}{10}$ -KOH	52,8
+ 10 " $\frac{n}{30}$ -KOH	50,8	51,0			+ 25 " $\frac{n}{20}$ -KOH	54,8
+ 15 " $\frac{n}{20}$ -KOH	51,4	51,4			+ 50 " $\frac{n}{20}$ -KOH	55,0
+ 25 " $\frac{n}{30}$ -KOH	52,2	52,4				

v. Liebermann<sup>10)</sup> hat zuerst über die hemmende Wirkung des Eiweißes berichtet, die es auf die durch Seife hervorgerufene Hämolyse ausübt, und die Erscheinung mit der Bindung der Seifen durch das Eiweiß erklärt. Dann haben Traube<sup>11)</sup> und nach ihm L. Michaelis und P. Rona<sup>12)</sup> gefunden, daß in Gegenwart von Serum die Seifen die Oberflächenspannung des Wassers bedeutend weniger erniedrigen als ohne Serum und diese Erscheinung damit erklärt, daß die Seifen durch das Eiweiß gebunden werden. Diese Erklärung kann mit der Gibbs'schen Theorie begründet werden, indem die Oberflächenspannung einer Lösung um so kleiner ist, je mehr Substanz in der Oberfläche konzentriert ist; diese Konzentration jedoch um so geringer ausfallen wird, je mehr Teilchen im Flüssigkeitsinnern auf chemischem oder physikalischem Wege gebunden sind.

Es mußte zuerst nachgewiesen werden, daß es das Eiweiß ist, das diese Wirkung ausübt, und nicht andere Substanzen, die in dem Serum vorhanden sind; wobei man in erster Linie an Ca- und Mg-Salze denken müßte, welche die

Oberflächenspannung der Seifenlösungen sehr stark vergrößern.

Um dies zu entscheiden, habe ich die Wirkung von einer gesättigten Lösung von  $\text{CaCO}_3$ , des Aschenrückstandes von Serumalbumin und von Serum auf die Oberflächenspannung verglichen und dabei gefunden, daß

1.  $\text{CaCO}_3$  die Oberflächenspannung stark vergrößert,

2. Serumalbumin-Asche die Oberflächenspannung mäßig beeinflusst,

3. Eiweiß sie ebenfalls stark erhöht.

Daraus folgt, daß die Wirkung des Blutserums auf die Seife nur zum geringen Teil durch seinen Ca-Gehalt, jedoch zum größten Teil durch seinen Eiweißgehalt bedingt ist.

Interessant ist es auch, den zeitlichen Ablauf dieser Reaktion zu verfolgen. Es konnte nämlich nachgewiesen werden, daß die Vergrößerung der Oberflächenspannung mit der Zeit fortschreitet und in einigen Fällen sogar nach 24 Stunden noch nicht beendet ist, obwohl die größte Veränderung schon bei der ersten Messung (ungefähr nach 3 bis 5 Minuten nach Vermischung der Lösungen) stattgefunden hat. Das spricht auch zugunsten der Auffassung, daß die Eiweißlösung die Seifen ad-

<sup>10)</sup> v. Liebermann, Bioch. Zeitschr. 4, 39 (1906).

<sup>11)</sup> J. Traube, Biochem. Zeitschr. 10, 279 (1908).

<sup>12)</sup> L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Zeitschr. 41, 165 (1912).



sorbiert. Denn der zeitliche Ablauf der Adsorption ist ein ganz ähnlicher (Tabelle XIII).

Tabelle XIII.

Die zeitliche Veränderung der Oberflächenspannung von Eiweiß-Seifegemischen.

	Tropf.-zahl		Tropf.-zahl
einproz. Ovalbumin (Merck)	43,8	einproz. Ovalbumin (Merck)	43,8
+ 15 Tropfen		+ 60 Tropfen	
$\frac{1}{100}$ -Na-Oleat	46,6	$\frac{1}{300}$ -Na-Oleat	52,6
nach 12 Stunden	44,2	nach 12 Stunden	48,4
" 24 "	43,8	" 24 "	46,0
" 48 "	43,8	" 48 "	46,2

# VI.

In den bisher erörterten Erscheinungen hat es sich um verschiedene Stoffe gehandelt, die die physiologische Wirksamkeit anderer oberflächenaktiven Stoffe dadurch beeinflussen, daß sie in den Lösungen letzterer Stoffe die ohnehin bereits erniedrigte Oberflächenspannung an der Grenzfläche Wasser-Luft noch weiter erniedrigen, was durch Traube dahin gedeutet wurde, daß es zu einer weiteren Konzentrationszunahme der Stoffe in der Zelloberfläche kommt. Die Messung der Oberflächenspannung hat jedoch für die Physiologie auch ein weiteres Interesse. Durch die im tierischen und pflanzlichen Organismus normal vorkommenden Substanzen, wie

Eiweißkörper und viele Lipoide (Lezithin), wird die Oberflächenspannung des Wassers verringert. Die genannten Stoffe konzentrieren sich also in der Oberfläche, dadurch können sie in gesteigertem Maße an der Bildung der Zellmembrane teilnehmen. Da jedoch ihre oberflächen Spannungsniedrigende Wirkung durch verschiedene Substanzen in der mannigfaltigsten Weise beeinflußt wird, so wird auch die Zusammensetzung der Zellmembranen verändert werden, was selbstverständlich mit der Veränderung der Zellfunktionen einhergeht. Besonders die Lezithinlösungen zeigen sich in dieser Beziehung stark veränderlich. Minimalste Spuren von Säure oder Lauge verursachen eine größere Veränderung der Oberflächenspannung, womit, wie schon öfters betont wurde, die Veränderung der Oberflächenkonzentration parallel geht.

Ich will hier noch die Wirkung der narkotischen Substanzen auf die Lezithinlösungen erwähnen. Die Mayer-Overton'sche Theorie hat angenommen, daß die Narkotika dadurch wirksam sind, daß sie in den Lipoiden löslich sind. Dagegen hat Traube nachgewiesen, daß narkotische Wirksamkeit und Oberflächenspannung der Lösungen sich parallel verändern. Gegen diese Anschauung hat Bubanovicz<sup>13)</sup> angeführt, daß die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Öl durch Narkotika kaum verändert wird.

<sup>13)</sup> F. Bubanovicz, Koll.-Zeitschr. 10, 178 (1912).

Tabelle XIV.

a) Lezithinlösung + gesättigte wässrige Aetherlösung.

	Tropfenzahl der Lösung				Bemerkungen
5 ccm destilliertes Wasser	43,8	—	—	—	
+ 1 ccm einprozentige Lezithinlösung	47,4	—	—	—	
+ 5 Tropfen $\frac{n}{10}$ -KOH	62,8	—	—	—	
Obige alkalische Lezithinlösung					
+ 3 Tropfen gesättigte wässrige Aetherlösung	60,0	58,6	57,6	57,7	Nacheinanderfolgende Messungen do.
+ 6 " " " "	55,8	55,2	54,2	54,2	
+ 10 " " " "	53,2	53,0	—	—	
+ 25 " " " "	52,0	—	—	—	

b) Lezithinlösung + gesättigte wässrige  $\text{CHCl}_3$ -Lösung.

	Tropfen-zahl
5 ccm destilliertes Wasser	43,8
+ 1 ccm einproz. Lezithinemulsion	58,8
Obige alkalische Lezithinlösung + 1 Tropfen gesätt. wäss. $\text{CHCl}_3$	58,8
+ 5 Tropfen gesättigte wässrige $\text{CHCl}_3$	57,8
+ 25 " " " "	55,2
+ 100 " " " "	50,4

Bei den Zellen haben wir es aber mit solchen Phasen zu tun, die alle große Mengen von Wasser enthalten, in denen die Lipide kolloid gelöst enthalten sind. Ich konnte nachweisen, daß schon durch minimalste Spuren der Narkotika Lezithin aus der Oberfläche verdrängt wird,

wie es ja sonst auch\* bekannt ist, daß die eine oberflächen-aktive Substanz durch eine andere aus der Oberfläche verdrängt werden kann. Diese Eigenschaft läßt sich in besonderes hohem Grade am Lezithin beobachten (Tabelle XIV).

### c) Lezithinlösung + Urethan.

Destilliertes Wasser + Lezithinlösung	Tropfenzahl	Urethanlösung + Lezithinlösung	Tropfenzahl
5 ccm destilliertes Wasser . . . . .	43,8	5 ccm fünfprozentige Urethanlösung	56,6
+ 1 ccm einprozentige Lezithinlösung	63,2	+ 1 ccm Lezithinlösung . . . . .	59,6
Differenz	19,4	Differenz	3,0

### d) Lezithinlösung + Aethylalkohol.

Destilliertes Wasser	Tropfen- zahl	Lezithinlösung	Tropfen- zahl	Differenz
6 ccm destilliertes Wasser . . . . .	44,0	5 ccm dest. Wasser + 1 ccm einproz. Lezithinlösung	63,0	19,0
+ 2 Tropfen 96proz. Alkohol	46,0	+ 2 Tropfen 96prozentigen Alkohol . . . . .	64,4	18,4
+ 5 " " " "	48,8	+ 5 " " " "	65,2	16,4
+ 10 " " " "	52,0	+ 10 " " " "	66,4	13,4
+ 25 " " " "	61,0	+ 25 " " " "	70,6	9,6

Selbstverständlich sind alle diese Untersuchungen auch nur quasi an Modellen ausgeführt, wie es auch die von Bubanovicz sind, die aber den Zellen näher stehen als die nach der Lipoidtheorie angenommenen. Wir

müßten eigentlich darnach trachten, diejenigen Oberflächenerscheinungen zu untersuchen, die sich zwischen den Zellen und den umgebenden Flüssigkeiten abspielen, und mit den an obigen Modellen gefundenen vergleichen.

## Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüppe-Cramer (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 10. Juli 1917.)

### XLVI. Zur Lichtreifung des Jodsilbers und des Quecksilberjodids.

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurde ausgeführt, daß die photophysikalische Umwandlung des Jodsilbers in zwei Phasen verläuft, wovon die zweite eine ganz typische Ostwald-Reifung, eine Kornvergrößerung infolge intermediärer Lösung des Jodsilbers in Jod, darstellt. Die direkten Lichtreifungsbilder des Jodsilbers, die ich auch mikrographisch wiedergab<sup>2)</sup>, waren in der Weise entstanden, daß das Licht seine Wirkung auf einen frisch jodierten Silberspiegel ausübte. Dieses Jodsilber enthielt also an überschüssigem Jod nur die relativ kleine Menge, die vom Jodsilber zurückgehalten wird. Es war zu erwarten, daß bei Gegenwart reichlicheren Mengen des jodsilberlösenden Jodes die Reifung noch rascher und vollständiger eintreten würde.

Die Silberspiegel wurden, nachdem sie über Joddampf vollständig in Jodsilber übergeführt waren, an bestimmten Teilen auf kleine Schalen gelegt, die Jod enthielten, und alsdann wurden die ganzen Platten von der Glasseite aus dem Tageslichte ausgesetzt. Man erkennt dann sehr bald die starke Wirkung der größeren Jodkonzentration an den betreffenden Stellen: die Trübung tritt viel rascher ein und sie geht, ganz ähnlich wie bei den Ammoniakreifungsbildern auf Bromsilber<sup>3)</sup> in ein zweites Stadium über, indem infolge weiterer Kornvergrößerung wieder eine größere Transparenz eintritt. Ganz wie in andern Fällen der Kornvergrößerung geht auch die gelbe Durchsichtsfarbe in eine graublaue über. Das Endprodukt sind Jodsilberteilchen von erheblich größeren Dimensionen, als wie sie bei den gewöhnlichen Jodsilbertrübungsbildern entstehen; auch ist, be-

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. 16, 150 (1915).

<sup>2)</sup> Koll.-Zeitschr. 7, 43 (1910).

<sup>3)</sup> Koll.-Zeitschr. 10, 294; 11, 74 (1912).



sonders bei okularer Betrachtung, die kristallinische Struktur dieser Jodsilbergebilde unverkennbar.

Die beigegebenen Abbildungen 1 und 2 stellen derartige, durch Licht in Gegenwart von überschüssigem Jod erhaltene Jodsilberstrukturen dar. Die Vergrößerung ist eine ca. 1100-

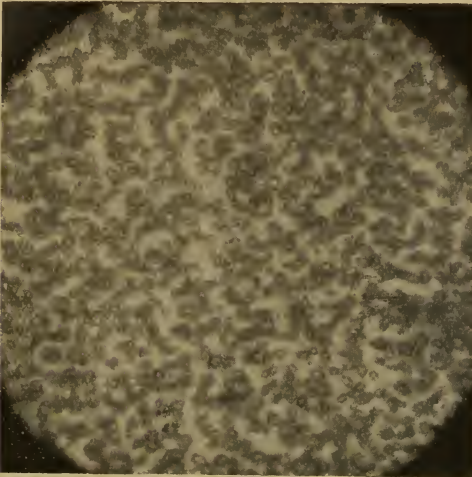


Fig. 1



Fig. 2

fache, so daß man die Bilder mit dem früher reproduzierten Mikrophotogramm<sup>4)</sup> direkt in Vergleich stellen kann. Fig. 1 wurde durch 15 Minuten lange Reifung im Sonnenlicht, Fig. 2 durch 1½ stündige Reifung im diffusen Tageslichte erhalten.

<sup>4)</sup> Koll.-Zeitschr. 7, 43 (1910).

Eine Lichtreifung des Quecksilberjodides wurde in Abschnitt XX dieses Zyklus<sup>5)</sup> beschrieben. Bei jenen Versuchen handelte es sich um eine intermediäre Lösung des ursprünglich gelben Quecksilberjodides in reinem Wasser während der Belichtung. Dieser Prozeß ließ sich nicht in zwei Phasen zerlegen, d. h. belichtete Quecksilberjodidgelatineplatten erfahren nicht etwa bei einer darauffolgenden Quellung in Wasser eine Umwandlung der inneren Struktur. Eine der oben beschriebenen Reifung des Jodsilbers infolge intermediärer Lösung in Jod analoge Reaktion ließ sich aber bei Quecksilberjodid sowie auch bei Quecksilberjodür erzielen. Platten mit den Gelatineemulsionen von hochdispersem Queck-



Fig. 3

silberjodid<sup>6)</sup> bzw. -jodür<sup>7)</sup> wurden unter Negativen 10—15 Minuten dem Sonnenlichte ausgesetzt. Beide Platten, besonders die mit dem Jodür, nehmen dabei eine kräftige direkte Dunkelfärbung an. Die Platten wurden darauf bei Lichtausschluß auf Schalen gelegt, die eine gesättigte wässrige Jodlösung und außerdem noch festes Jod enthielten. Das direkt sichtbare Bild wird auf beiden Platten bald ausgebleicht und nach und nach tritt, auch auf der Jodürplatte, eine Bildung von rotem Quecksilberjodid ein, die langsam der weiteren Umkristallisation unterliegt und in etwa 20 Stunden zu recht deutlichen Reifungsbildern führt. Bei

<sup>5)</sup> Koll.-Zeitschr. 13, 151 (1913).

<sup>6)</sup> Koll.-Zeitschr. 13, 151 (1913), dort auch frühere Literatur.

<sup>7)</sup> Phot. Korr. 1903, 615; 1904, 118.



den Quecksilberjodidschichten wurde das überschüssige Jod aus der Schicht durch kurzes Baden in verdünnter Bisulfidlösung entfernt, bei den Jodürschichten erwies sich dies als nicht notwendig. Fig. 3 zeigt ein Reifungsbild des Quecksilberjodürs bei ca. sechsfacher Vergrößerung.

\*       \*       \*

Im Anschluß an die oben beschriebenen Reifungsvorgänge wurde versucht, ob etwa auch Bromsilber nach der Belichtung durch Bromwasser zu analogen Reifungsbildern „entwickelt“

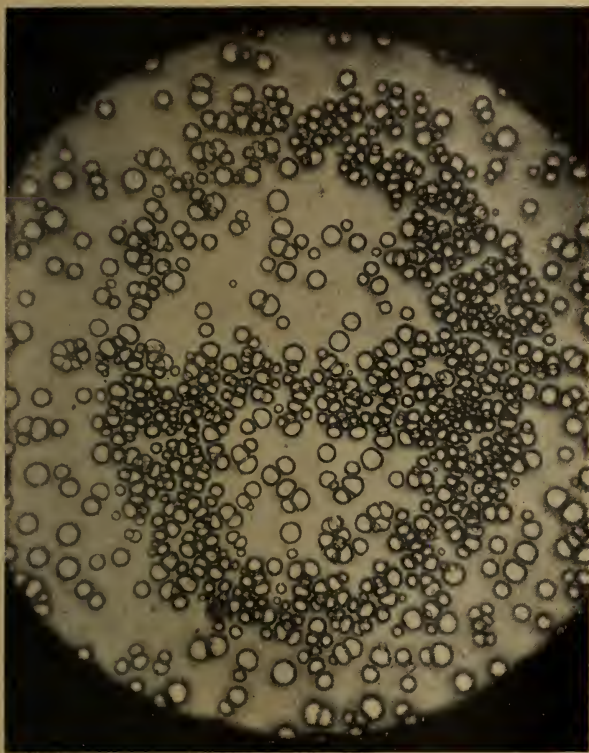


Fig. 4

werden könne. Diese Versuche verliefen negativ. Bromsilbergelatine sehr hohen Dispersitätsgrades, sogen. kornlose Emulsion, wird zwar durch Dämpfe von Bromwasser unverkennbar gereift, aber es differenzierte sich hierbei kein Lichtbild. Als aber derartige Platten mit Natriumnitrit imprägniert wurden und nach der Belichtung bis zu einem kräftigen direkt sichtbaren Bilde in roter Farbe ohne weitere Nachbehandlung den Bromdämpfen ausgesetzt wurden, entstand nach kurzer Zeit ein Bild, das makroskopisch durchaus den Eindruck eines Bromsilberreifungsbildes machte. Bei nur ge-

ringer Vergrößerung zeigte sich aber deutlich, daß es sich hier gar nicht um Bromsilberkörner, sondern um Gasbläschen handelte. Fig. 4 gibt das Bild des Buchstabens e aus der als Negativ verwendeten Druckschrift in ca. 60 facher Vergrößerung wieder. Die durch die Einwirkung des Broms auf das Nitrit entstehende Gasentwicklung wird durch das hochdisperse Silber des Bildes katalytisch beschleunigt. Von kolloidchemischem Interesse ist hierbei die Verteilung der Gasbläschen: an den Bildstellen finden sich viel zahlreichere, aber kleinere Bläschen als an den unbelichteten Stellen.

#### XLVII.

##### *Ueber die Verringerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers durch Halogenabsorptionsmittel.*

Die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers durch Halogenabsorptionsmittel, die sogenannten chemischen Sensibilisatoren H. W. Vogel's, machte einer Erklärung keinerlei Schwierigkeit, denn nichts ist einfacher zu verstehen, als daß die Halogenentfernung die weitere photochemische Zersetzung unterstützt. Die Sensibilisatoretheorie hatte sogar den Fehler vieler sehr plausibler Hypothesen, daß man sie weit über Gebühr verallgemeinerte und selbst ganz unzulängliche Anwendungen von ihr, wie die Hypothese von der Gelatine als Sensibilisator, Jahrzehnte lang unkontrolliert ließ. Ueber diese Verhältnisse wurde in einer früheren Arbeit in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup>: „Ueber die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten“ ausführlich berichtet.

Sehr paradox erscheint nun aber zunächst die vom Verfasser schon 1902 hervorgehobene Tatsache, daß im Anfangsstadium der Belichtung die Halogenabsorptionsmittel die Empfindlichkeit des Bromsilbers (bei nachfolgender Entwicklung) nicht nur nicht erhöhen, sondern unter Umständen ganz beträchtlich verringern. Wie in so zahlreichen an dieser Stelle von mir mitgeteilten Fällen scheinen auch hier Gesichtspunkte einen Ausblick zu eröffnen, die zu dem weiten Bereiche der Kolloidchemie gehören.

Anschließend an die Tatsache, daß die Bromsilberplatte ihre Empfindlichkeit gegen das Dunkelkammerlicht zum Teil einbüßt, wenn sie im Entwickler liegt, stellte ich in mehreren

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. 10, 182 (1912).



Arbeiten<sup>2)</sup> fest, daß die Bromabsorptionsmittel ganz allgemein, wenn sie in wässriger Lösung die Platte bedecken, eine bedeutende Empfindlichkeitsverringern zur Folge haben, während dieselben Lösungen ihre Aufgabe im Sinne der Vogel'schen Sensibilisatoretheorie vollkommen erfüllen, wenn die photochemische Zersetzung in das Stadium der direkten Schwärzung eintritt. Bezüglich der Versuchsanordnungen und anderer Einzelheiten verweise ich auf die angeführte Literatur, besonders meine letzte Veröffentlichung auf diesem Gebiete<sup>3)</sup>. Der damalige Stand meiner Untersuchungen hatte zu einer Deutung der Vorgänge geführt, die ich in folgendem Passus niederlegte:

„Ich hatte damals<sup>4)</sup> auf die auffallende Analyse aufmerksam gemacht, daß die Halogenabsorptionsmittel die physikalische Veränderung des Halogensilbers im Lichte, die sogenannte Zerstäubung hintanhaltend, eine von Schultz-Sellack bei der direkten Zerstäubung des Jodsilbers zuerst erkannte und von mir auch bei Bromsilber durchweg bestätigte Tatsache<sup>5)</sup>. Die photochemische Zersetzung des Bromsilbers verläuft, wie a. a. O. ausführlich besprochen wurde, topographisch verschieden, je nachdem an der Oberfläche des Kornes ein Halogenabsorbens vorhanden ist oder nicht. Im ersteren Falle erfolgt die Zersetzung mehr an der Kornoberfläche, die Zerstäubung wird infolge des Energieverbrauches an der Oberfläche verhindert und daher werden weniger leicht Silberkeime im Innern des Kornes gebildet. Das Bromabsorptionsmittel wird also bei der vorliegenden Reaktion zwar nicht die photochemische Bildung von Silber an sich hintanhaltend, aber es ist imstande, indirekt durch Verhinderung der Zerstäubung die topographische Verteilung der entstehenden Keime wesentlich zu beeinflussen. Für die Auslösung der Entwicklung kommt es aber nicht allein auf die absolute Menge des Keimmaterials, sondern auch auf die spezifische Oberfläche desselben an, und diese kann sehr wohl größer sein, wenn zu Beginn der Bromsilberzersetzung die Zerstäubung eine größere Oberfläche des Bromsilbers schafft.“

Inzwischen wurde nun die Annahme einer primären Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte von mir verlassen<sup>6)</sup> und die Dispersitätsänderung durch Belichtung als Folge der Halogenexplosion gedeutet. Es taucht daher die Frage auf, wie unter diesen geänderten Verhältnissen die Empfindlichkeitsverringern durch Halogenabsorptionsmittel erklärt werden kann.

Zahlreiche Erfahrungen und schon eine einfache Ueberlegung führen zu dem Verständnis der Tatsache, daß für die Auslösung einer übersättigten Silberlösung vor allem die Anzahl der Keime maßgebend ist. Ist nun aber ein Halogenabsorbens in Berührung mit der Bromsilberkornoberfläche, so wird die Lichtenergie eine ganz andere Verteilung des Silberkeimmaterials bewirken als bei Abwesenheit des Absorbens. Diesen Unterschied zeigt besonders ein schon alter Versuch von mir<sup>7)</sup>. Bei der Belichtung einer Bromsilberschicht mittlerer Korngröße unter der Lösung von Nitrit (oder anderen Bromabsorbierern) erfolgt eine unvergleichlich stärkere direkte Schwärzung als unter Wasser. Uebergießt man darauf aber beide gleich lang bestrahlte Schichten mit einem passenden Silberlösungsmittel, z. B. Chromsäuremischung, so verschwindet die intensive Schwärzung auf der unter Nitrit belichteten Platte bis auf einen Rest, der nicht mehr stärker ist als auf der unter Wasser belichteten Platte. In Gegenwart des Bromabsorbens entsteht also zwar viel mehr Silber, aber dieses ist nicht in der Art wie bei den typischen Photohaloiden im Bromsilber verteilt und daher unlöslich absorbiert, sondern es findet sich als lösliches Silber angehäuft, und zwar wohl hauptsächlich an der Kornoberfläche. Diese Anhäufung des Silbers an der Oberfläche läßt aber annehmen, daß die Teilchen des Silbers hier größer sind, als wenn das Silber, wie im andern Falle, mehr im Korninnern verteilt ist. In den Anfangsstadien der Bromsilberzersetzung, die für unser Problem der Empfindlichkeitsverringern durch Bromabsorbentien allein in Frage kommt, dürfte nun folgendes vor sich gehen. Die zuerst gebildeten mikroskopischen Silberkeime vergrößern sich unter der Wirkung des beschleunigenden Nitrits usw. rascher als neue Keime entstehen, während bei Abwesenheit des Absorbens sich zahlreichere, wenn auch viel kleinere Zersetzungskeime bilden. Wie erwähnt,

<sup>2)</sup> Lüp-p-o-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie (Halle 1902), 31; Phot. Korr. 1903, 25; 1906, 436; 1910, 337; 1914, 58.

<sup>3)</sup> Phot. Korr. 1914, 58.

<sup>4)</sup> Phot. Korr. 1910, 374.

<sup>5)</sup> Lüp-p-o-Cramer, Das latente Bild (Halle 1911), 2 u. ff.

<sup>6)</sup> Koll.-Zeitschr. 21, 28 (1917).

<sup>7)</sup> Lüp-p-o-Cramer, Photographische Probleme (Halle 1907), 64.



wird aber für die Entwicklung die Keimzahl viel bedeutungsvoller sein als deren Größe, und deshalb haben in den ersten Stadien der Belichtung die ohne Halogenabsorbens belichteten Bromsilberplatten einen Vorsprung bei der Auslösung der Silberreduktion während der Entwicklung. Bei längerer Belichtung, die in das Gebiet der direkten Schwärzung und der Solarisation führt, gleicht sich dieser Vorsprung aus, indem die Notwendigkeit der Fortschaffung des sich immer mehr anreichernden Broms für die weitere Zersetzung dann kompensierend wirkt.

Man erkennt, daß kolloidchemische Erwägungen auch in der vorliegenden Frage wieder zu einer immerhin annehmbaren Erklärung einer sonst schwer verständlichen Erscheinung führen. Gleichzeitig bietet die Ueberlegung, daß es bei

der geschilderten Sachlage nicht nur auf Zahl und Größe der Keime, sondern auch auf deren lokale Verteilung innerhalb des einzelnen Bromsilberkornes ankommt, einen besonders komplizierten Fall für die kolloidchemische Systematik. Das Bromsilberkorn ist an sich ein Einzelteilchen der Bromsilbergelatineemulsion, die als ganzes schon ein nicht gerade einfaches Gebilde darstellt. Infolge der Belichtung bildet sich aber in jedem einzelnen Korn wiederum ein recht kompliziertes System mit Silberteilchen verschiedenen Dispersitätsgrades, und weil das Dispersionsmittel fest ist, spielt auch noch die Art der räumlichen Verteilung in ihm eine ganz besondere Rolle, ein Fall, der in flüssigen Systemen wohl niemals realisiert ist.

*Wissenschaftliches Laboratorium*

*der Dr. C. Schlußner A. G. in Frankfurt a. M.*

## Referate.

### Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Freundlich, H., und H. Kaempfer, Ueber den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aufnahme von Uran  $X_1$  durch Kohle. (Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 681—716, 1915.)

Nach A. Ritzel (Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 714, 1909) wird Uran  $X_1$  von Blutkohle stark aufgenommen. Diese Aufnahme unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von der gewöhnlichen Adsorption. Äußerst geringe Mengen  $Th(NO_3)_4$  verdrängen das  $UX_1$  wieder von der Kohle. So wird deren aufgenommene Menge schon bei Gegenwart von 0,2 mg des Thoriumsalzes in ein Liter Wasser schon um 20 Proz. vermindert. Diese Wirkung ist nicht, wie Ritzel vermutete, typisch für Th, auch nicht für Radioelemente. Denn auch Zirkonsalze, Benzoesäure, Strychninnitrat, basische Farbstoffe u. a. führen zu einer Verminderung der Aufnahme des  $UX_1$ . Jedoch unterscheidet sich  $Th(NO_3)_4$  dadurch von den anderen wirksamen Stoffen, daß es nicht nur bei gleichzeitiger Adsorption das  $UX_1$  zu verdrängen vermag, sondern auch dann, wenn es zu einer Kohle zugegeben wird, die schon vorher  $UX_1$  aufgenommen hatte. Letzteres vermögen die anderen Stoffe dagegen nicht. Dieser Unterschied läßt sich wohl so deuten: Nach Ritzel wird das  $UX_1$  nicht bloß an der Oberfläche der Kohle verdichtet, sondern es dringt auch in das Innere derselben. Ein gleiches kann man auch von  $Th(NO_3)_4$  — bzw. dem in ihm vorhandenen, noch unbekannten, eigentlich wirksamen Fremdstoff — annehmen. Letzterer kann daher auch das ins Innere gedrungene  $UX_1$  beim nachträglichen Zusatz wieder herausdrängen. Die anderen Stoffe werden dagegen in der Hauptsache nur an der Oberfläche verdichtet. Die Wirksamkeit der letzteren braucht übrigens nicht allein auf ihrer Adsorbierbarkeit zu beruhen. Vielmehr meint H. Freundlich, daß sie daneben in ähnlicher Weise das Eindringen des  $UX_1$  in die Kohle hindern können, wie eine Adsorptionsschicht die Kristallisation aus übersättigter Lösung zu hindern vermag.

R. E. Lg.

Hauer, F. v., Spontane Temperaturschwankungen in einem Gase. (Ann. d. Phys. [1] 47, 365 bis 376, 1915.)

Ein Gegenstück zu den spontanen Konzentrationschwankungen in den Solen, in Rauch usw. Infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten der Gasmoleküle schafft der Zufall Häufungsstellen schneller und langsamer Moleküle und dadurch in einem Gasraum Abweichungen von der mittleren Temperatur.

Der Wärmetod des Universums entspricht einem Gas, dessen Moleküle alle die gleiche Geschwindigkeit haben, stellt somit einen sehr unwahrscheinlichen Zustand dar. So wie ein solches Gas sich sehr wahrscheinlich dem Maxwell'schen Zustande nähert, so werden sich im wärmetoten Universum Stellen ausbilden, an denen physikalisches Geschehen möglich ist. Vielleicht weisen die kosmogonischen Theorien, die ja meist von einem Urnebel ausgehen, auf eine im Wärmetod begriffene Materie hin, in der der Zerfall sowie ein zwischen „Uratomen“ wirkendes kompliziertes Anziehungs- bzw. Abstoßungsgesetz die Henri'schen Atome und Moleküle und schließlich (die Phantasie muß den Sprung überbrücken) die Sonnen- und Weltensysteme bildete. — Also über eine Stufenleiter aller Dispersitätsgrade. R. E. Lg.

Lóránt, O., Ueber Grenzflächenspannungen an der Trennungsfläche zweier Lösungen. (Pflüger's Arch. 157, 211—250, 1914.)

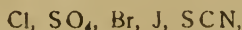
Die durch verschiedene Messungen, und zwar mittelst Steighöhen- und Tropfengewichtsmethode erhaltenen Resultate von Oberflächenspannungen an der Trennungsfläche flüssig-gasförmig und Grenzflächenspannung einer an Wasser oder wässriger Salzlösung angrenzenden Flüssigkeit stimmen miteinander gut überein. Etwaige Abweichungen können durch verschiedene Größen der Werte der statischen und dynamischen Spannungen erklärt werden.

Aus der Oberflächenspannung einer an Luft angrenzenden Flüssigkeit kann die Grenzflächenspannung



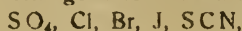
derselben Flüssigkeit an der Trennungsfläche von Wasser nicht berechnet werden.

Die Grenzflächenspannung zwischen Aethyläther, Nitrobenzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und wässerigen Lösungen verschiedener Elektrolyte wird einerseits durch die Qualität der Ionen, in erster Reihe der Anionen, andererseits durch die Konzentration der Salzlösung bestimmt. Was die Rolle der Anionen verschiedener K-Salze anbelangt, wurde gezeigt, daß die Wirkung der Anionen auf die Grenzflächenspannung in bestimmter (lyotroper) Reihenfolge erfolgt. Wenn wir die Grenzflächenspannungen von 1 n. K-Salze an der Trennungsfläche der untersuchten vier organischen Stoffe ihrer Größenanordnung gemäß ausschreiben, erhalten wir im großen und ganzen die bekannte lyotrope Reihe, und zwar bei Aethyläther und Nitrobenzol



wovon die ersten drei die Grenzflächenspannung des reinen Wassers an der Grenzfläche der genannten Stoffe erhöhen, die letzten zwei dieselbe erniedrigen.

Bei Chloroform gestaltet sich die Reihe:



bei Kohlenstofftetrachlorid:



bei welcher beiden letzteren Stoffen die ersten vier Anionen die Grenzflächenspannung des Wassers erhöhen, das letzte es erniedrigt.

Die Wirkung der Konzentration der Salzlösungen auf den Wert der Grenzflächenspannung äußert sich darin, daß die Spannung in einigen untersuchten Fällen symmetrisch, in anderen Fällen antiparallel der Konzentration verläuft. Bei einigen Systemen (Chloroform —  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) konnte bei steigender Konzentration der Salzlösung ein Maximum der Grenzflächenspannung konstatiert werden; bei anderen wieder (Nitrobenzol —  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erwies sich die Spannung von der Konzentration unabhängig. — Wirken auf die Grenzflächenspannung Nitrobenzol-Wasser zu gleicher Zeit zwei Elektrolyte, deren jedes einzelne erhöhend auf die Spannung einwirkt, so addiert sich ihre Wirkung, und die resultierende Spannung ist im großen und ganzen gleich der Summe der einzelnen Wirkungen. Befinden sich zwei antagonistische Elektrolyte in Lösung, solche, deren eines die Spannung erhöht, das andere aber erniedrigt, so wird in einigen Fällen die erhöhende Tendenz des ersten Elektrolyten durch Anwesenheit des zweiten geschwächt; in anderen Fällen ist die erniedrigende Wirkung des Elektrolyten bei einer Salzlösung bedeutend ausgesprochener als an der Trennungsfläche des reinen Wassers. Oleinsaures Natrium erniedrigt die Grenzflächenspannung in  $\frac{1}{10}$  n wässriger Lösung in auffälliger Weise (auf den  $\frac{1}{10}$  —  $\frac{1}{20}$  Teil des Wertes der Spannung an der Trennungsfläche von Wasser). Ähnlichen, doch bedeutend geringeren Einfluß übt Aethylalkohol und Chloralhydrat aus.

Wässrige Hühnereiweißlösung wirkt auch erniedrigend auf die Grenzflächenspannung, und zwar an der Trennungsfläche einer anderen Flüssigkeit in bedeutend stärkerem Maße als an Luft angrenzend.

Die Grenzflächenspannung von normalem tierischen Blutserum an der Trennungsfläche der gepaarten organischen Flüssigkeiten ist infolge seines Eiweißgehaltes kleiner als die des reinen Wassers und scheint einen charakteristischen Größenwert zu besitzen. Welche Rolle dieser Konstante aus klinischem Standpunkte zufällt, bleibt neueren Untersuchungen vorbehalten.

Marc, R., Ueber heterogene Katalyse in starren Systemen. (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 85, 65—74, 1914.)

Daß bei der katalytischen Wirkung fester Stoffe auf gasförmige Systeme der Katalysator die reagierenden Stoffe oder einzelne derselben adsorbiert und so in einen aktiveren Zustand bringt, war namentlich durch Bodenstein sichergestellt. Für die Kristallisation aus Lösungen nahm dann R. Marc eine Adsorption des kristallisierbaren Stoffes an den Kristallkeimen an. Zugabe von stark adsorbierbaren Fremdstoffen setzt die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr herab. Diese Zusätze sind also den Katalysatorgiften vergleichbar, welche ebenfalls die reagierenden Stoffe vom Katalysator verdrängen. Wie ist es aber bei der Kristallisation aus Schmelzen? — v. Pickardt (Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 17, 1902) hatte ein großes Untersuchungsmaterial veröffentlicht über die Verminderung der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit („K. G.“) durch die in der Schmelze löslichen Zusätze. Freundlich (Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 245, 1910) stellte für v. Pickardt's Befunde die Formel auf:  $G_0 - G = kc^n$ . Darin sind  $G_0$  und  $G$  die Geschwindigkeit in reinem Zustand und nach Zusatz,  $k$  eine Konstante,  $c$  die Konzentration des Zusatzes,  $n$  ein echter Bruch. Da dies die bekannte Adsorptionsformel ist, schloß H. Freundlich, daß auch in Schmelzen die Zusätze dadurch kristallisationshemmend wirken, weil sie an den Keimen adsorbiert werden. Diese Formel stimmt jedoch nicht ganz. Denn bei höheren Zusätzen sind die Wirkungen kleiner als der Berechnung entspricht. R. Marc gibt jetzt hierfür die Erklärung. Wenn man die Annahme macht, daß die Geschwindigkeit proportional der adsorbierten Menge herabgesetzt wird, so muß man nach der Formel  $\log G_0 - \log G = k \cdot c^n$  rechnen.

G. Tamman (Zeitschr. f. physik. Chem. 81, 171, 1912) versuchte eine ganz andere Erklärung, die zunächst etwas sehr Bestechendes hatte: Die Herabsetzung der K. G. sei durch die vom Zusatz bedingte Verminderung des Schmelzpunktes hervorgerufen. R. Marc macht diese Annahme aber unwahrscheinlich. Denn man müßte sonst hier einen Temperaturkoeffizienten annehmen, der alle bisher bekannten Temperaturkoeffizienten von Reaktionsgeschwindigkeiten um das Zehnfache und mehr übertrifft. Deshalb bleibt er bei der Adsorptionstheorie.

Aus dieser Erklärung der Bremsung folgert er, „daß auch in Schmelzen ebenso wie in Lösungen dem Kristallisationsvorgang primär ein Adsorptionsvorgang vorausgeht.“ Allerdings könne es „zunächst befremden, daß aus einer einheitlichen Schmelze etwas adsorbiert werden soll. Wir müssen nun aber eine solche chemisch einheitliche Schmelze namentlich in der Nähe ihres Erstarrungspunktes nicht als vollständig einheitlich ansehen; vielmehr ist anzunehmen (vgl. O. Lehmann), daß dieselbe als ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten anzusehen ist. Nur eine dieser Molekülarten ist imstande, in der in Frage kommenden Form zu kristallisieren. Nennen wir diese Moleküle  $M_k$ , die übrigen  $M_l$ , so besteht also in der Schmelze das Gleichgewicht:  $M_k \rightleftharpoons M_l$ , das auch in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes stark auf der Seite von  $M_l$  liegen dürfte, so daß also eine solche Schmelze als eine verdünnte Lösung von  $M_k$  in  $M_l$  aufgefaßt werden kann. Beim Schmelzpunkt ist diese Lösung an  $M_k$  gesättigt und dieses kann ausfallen. Dadurch verschiebt sich die Zusammensetzung zugunsten von  $M_l$ , und muß sich wieder einstellen, indem  $M_k$ -Moleküle gebildet werden. — Diese Auffassung der Schmelzen



als Lösungen macht ohne weiteres die Rolle der Adsorption bei ihrer Kristallisation verständlich." Danach sind die Kristallkeime einer Schmelze als heterogene Katalysatoren aufzufassen, die ebenfalls durch stark adsorbierbare Zusätze vergiftet werden können.

Auch auf die Entglasung von Gläsern läßt sich diese Anschauung übertragen. Schwieriger scheint es zunächst bei vollständig kristallinen Systemen zu sein. Der Kristallisation ist aber ganz analog der Vorgang der polymorphen Umwandlung. Hier wie dort kann man die eine Form unter den Umwandlungspunkt dauernd unterkühlen und diese Unterkühlung durch Keime aufheben. „Es liegt nichts im Wege, die Umwandlungsvorgänge ebenso wie die Kristallisationsvorgänge als chemische Vorgänge aufzufassen, die durch den betreffenden Kristallkeim katalysiert werden.“

Eine solche heterogene Katalyse in vollständig startem System macht hier R. Marc auf Grund einer Untersuchung von E. Berger (Zeitschr. f. anorg. Chem. 85, 75—117, 1914) wahrscheinlich. In reinen Selenpräparaten setzt sich bei Zimmertemperatur das Se<sub>2</sub> nur sehr langsam in Se<sub>4</sub> um. Durch Gegenwart von Silberselenid wird diese Umwandlung sehr beschleunigt. Auch hierbei spielen die Adsorptionsvorgänge eine Rolle. R. E. Lg.

Rietz, H., Ueber Seifenblasen und ihren elektrischen Leitungswiderstand. (Fys. Sällsk. Stockholm 24. März 1916; Chem. Ztg. 41, 201, 1917.)

Ob es sich um Ursachen chemischer oder rein physikalischer Art handelt, wenn der Leitungswiderstand nicht umgekehrt proportional der Dicke der Häutchen ist, wagt Verf. noch nicht zu entscheiden. R. E. Lg.

Schmidt, G. C., u. B. Hinteler, Ueber Adsorption. V. (Zeitschr. f. physik. Chem. 91, 103 bis 123, 1916.)

Die Adsorption der Dämpfe von Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Azeton, Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser auf sorgfältig gereinigter Blutkohle wird in dem von A. Titoff angegebenen Apparat untersucht.

Bei normalen Flüssigkeiten ist die Sättigung annähernd umgekehrt proportional den Molekularvolumen im flüssigen Zustand. Bei assoziierten Flüssigkeiten ist das Produkt aus Sättigung und Molekularvolumen teils größer teils kleiner als bei den normalen.

Die Exponentialformel:

$$c_1 = k c_2^\alpha \text{ oder } \pi \left( \frac{c_2}{S} \right)^\alpha,$$

worin  $c_1$  die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck,  $c_2$  die adsorbierte Menge,  $k$  und  $\alpha$  zwei aus den Beobachtungen zu berechnende Konstanten,  $\pi$  die Dampftension und  $S$  die Sättigung bedeuten, gibt die Versuche größtenteils bis zur Sättigung gut wieder.

Die G. C. Schmidt'sche Formel:

$$\frac{(\alpha - x)}{v} S = K e^{\frac{A(S-Z)}{S}} \cdot x,$$

wo  $\frac{\alpha - x}{v}$  die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck,  $S$  die Sättigung,  $x$  die adsorbierte Menge,  $K$  und  $A$  zwei Konstanten bedeuten, gibt die Versuche bei Benzol wieder, versagt aber bei allen anderen Substanzen. Sie darf daher als Adsorptionsisotherme nicht mehr benutzt werden. R. E. Lg.

## Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Mazzucchelli, A., Der Einfluß von organischen Basen auf das Potential der Wasserstoffelektrode. (Atti R. Acad. dei Linc., Rom [5] 24, I, 139—143, 1915.)

Ähnlich wie beim Zink wird auch bei der Wasserstoffelektrode das Potential durch Zugabe von Chinolin, Dimethylanilin und eine Anzahl anderer organischer Basen edler. Ohne Wirkung sind hier dagegen Gelatine, Saponin und Stärke. R. E. Lg.

Smits, A., Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte und die Passivität der Metalle. I. (Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 743—757, 1914.)

Die Metalle sollen im allgemeinen zwei verschiedene Ionenarten enthalten, von denen eine edler ist als die andere. Durch Behandlung mit HNO<sub>3</sub> häuft sich erstere an der Oberfläche des Eisens an und es wird passiv. R. E. Lg.

Wieland, H., Ueber den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 3327, 1913.)

Hochdisperses Palladium wirkt auf viele organische Stoffe nur scheinbar oxydativ. In Wirklichkeit handelt es sich um Dehydrierungen. Diese treten namentlich bei Gegenwart eines Wasserstoffakzeptors wie Methylenblau oder Chinon ein. [A. Bach, ibid. 3864, wendet sich gegen diese Theorie.] R. E. Lg.

## Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Adams, Q., u. L. Rosenstein, Farbe und Ionisation von Kristallviolett. (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 36, 1452—1473, 1914.)

Referent machte (Lat. mag. 1896) darauf aufmerksam, daß die gelbe Flüssigkeit, welche man beim Auflösen von Methylviolett in einer starken Säure erhält, beim Verdünnen mit Wasser alle Farben des Spektrums bis zum Violett annimmt, also Gelbgrün, Grün, Blaugrün, Blau, Blauviolett. Das gleiche wird hier auch von Kristallviolett festgestellt. Eine Untersuchung im Ultramikroskop ergibt, daß nur in alkalischer Flüssigkeit diese Farbstoffe kolloid gelöst sind. R. E. Lg.

Bentley, B., u. P. Rose, Einige kolloide Lösungen, welche aus Aluminiumhydroxyd entstehen. (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 35, 1490—1499, 1913.)

Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd gibt beim Kochen mit Wasser, auch bei 140° unter Druck kein Sol. Dagegen entsteht ein Sol von basischem Aluminiumazetat, wenn man ein wasserreiches Aluminiumhydroxyd mit etwa achtprozentiger Essigsäure behandelt. Ähnliche Sole erzielt man mit Ameisen-, Propion- und Buttersäure. Bei längerem Stehen, bei Zusatz von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aber auch von HCl und HNO<sub>3</sub> koagulieren diese. [Die Säuren wirken hier also ebenso wie HNO<sub>3</sub> auf ein Silbersol. Man kann damit gut die Unterschiede des rein Chemischen und des Kolloidchemischen veranschaulichen. Ref.] R. E. Lg.

Farmer, S., u. F. Parker jr., Der Einfluß ultravioletten Lichts auf die katalytische Wirksamkeit des kolloiden Platins. (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 35, 1524—1527, 1913.)



War ein nach der Bredig'schen Methode hergestelltes Platinol der Wirkung einer Quecksilberdampfampe ausgesetzt worden, so zersetzt es stärker  $H_2O_2$ . Es ist dies auffallend, da infolge der Bildung schwarzer Flocken unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen die Dispersität des Platins vermindert zu werden scheint.

R. E. Lg.

Freundlich, H., u. P. Rona, Ueber die Sensibilisierung der Ausflockung von Suspensionskolloiden durch kapillaraktive Nichtelektrolyte. (Biochem. Zeitschr. 81, 87—106, 1917.)

Untersuchungen am  $Fe(OH)_3$ -Sol ergaben ähnliche Resultate, wie sie H. R. Kruyt und C. F. van Duin (Kolloidchem. Beih. 5, 269, 1914) am  $As_2S_3$ -Sol erhalten hatten. D. h. bei Zugabe kapillaraktiver Nichtelektrolyte tritt schon durch viel geringere Elektrolytmengen eine Koagulation ein. [Es sei auch auf G. S. Walpole, Koll.-Zeitschr. 20, 56 (1917), hingewiesen. Ref.]

Diese „Sensibilisierung“ des  $Fe(OH)_3$ -Sols durch Amylalkohol, die Urethane, Phenylthioharnstoff, Kampfer, Thymol usw. ist nur bei den schwachkoagulierenden einwertigen Anionen, wie  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$ -Ion deutlich. Bei den stark koagulierenden Anionen wie  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , Citration ist sie nicht mehr deutlich nachweisbar.

In der homologen Reihe der Urethane ist ein Ansteigen der sensibilisierenden Wirkung beim Aufsteigen in der Reihe gemäß der Traube'schen Reihe gut erkennbar.

Stark kapillaraktive Stoffe wie Kampfer und Thymol erniedrigen auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit des dispersen  $Fe(OH)_3$ .

Wahrscheinlich kommt die Sensibilisierung dadurch zustande, daß der kapillaraktive Stoff an der Grenzfläche adsorbiert wird und daher das Medium zwischen den Belegen der Doppelschicht zu einem sehr beträchtlichen Teil aus ihm besteht. Dadurch kann die Dielektrizitätskonstante dieses Mediums stark verändert, ferner aber auch die Stabilität des Sols geändert werden, wie schon Wo. Ostwald (Grundriss, 1. Aufl. 1909, S. 441) hervorhob. Da alle in Frage kommenden kapillaraktiven organischen Stoffe eine sehr viel kleinere Dielektrizitätskonstante als Wasser haben (etwa 5 bis 20 gegen 81), so muß durch ihre Adsorption die Ladung der Kolloidteilchen merklich herabgesetzt werden. Dadurch wird die zur Fällung notwendige Konzentration des Elektrolyten geringer.

Besonders die physikalisch-chemische Biologie wird aus dieser einleuchtenden Theorie viel Nutzen ziehen können. Die Verff. verweisen auf die von Warburg und Wilsch (Pflüger's Arch. 144, 465, 1912) beschriebenen Wirkungen der Stoffe homologer Reihen auf Lebensvorgänge. Mischten sie Hefepreßsaft mit Stoffen der Urethan-, der Alkohol- oder Nitrilreihe, so traten Niederschläge auf, und zwar in steigendem Maß mit dem Aufsteigen in der homologen Reihe. Die zur Koagulation der sensibilisierten Kolloide notwendigen Elektrolyte sind in hinreichendem Maße in den Zellsäften enthalten. Auch die von Battelli und Stern (Biochem. Zeitschr. 52, 226 u. 253, 1913) beobachtete fällende Wirkung narkotisch wirksamer Alkohole und Ketone auf Lösungen von Nukleoproteiden gehört hierher. Wahrscheinlich wirken die narkotischen Stoffe überhaupt nicht unmittelbar fällend auf die Plasmakolloide. Sie erhöhen nur die Fällungswirkung der bereits vorhandenen, aber nicht in genügender Konzentration vorhandenen Elektrolyte, indem sie die kolloid gelösten Stoffe sensibilisieren. Auch

die Agglutination dürfte man vielleicht in die Gruppe dieser Sensibilisierungserscheinungen ziehen können: Das Agglutinin ist der kapillaraktive Stoff, der die Bakteriensuspension gegen Elektrolyte empfindlicher macht. Allerdings bedarf die spezifische Wirkung des Agglutinins noch einer besonderen Erklärung.

R. E. Lg.

Niggemann, H., Die bisherigen Ergebnisse der Einwirkung chemischer Agenzien auf Kohle und Kohlenstoff. (Chem.-Ztg. 41, 337—339, 354 bis 355, 374—375, 1917.)

Wiederholt zeigt sich in dieser Zusammenstellung ein außerordentlicher Einfluß des Dispersitätsgrades auf die chemische Umwandlung. Im Fluorstrom gerät reiner, trockener Lampenruß sofort ins Glühen. Holzkohle entzündet sich plötzlich nach einiger Zeit, und zwar freiwillig, wenn sie locker, oder erst nach einem Erwärmen auf 50—100°, wenn sie kompakter war. Retortenkohle verbindet sich erst bei Rotglut; Graphit schon etwas früher. Diamant noch nicht bei Rotglut. (Allerdings zeigen diese Stoffe auch chemische Unterschiede.)

Kocht man fein gepulverten Graphit mit einem Gemisch von konzentrierter  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  oder  $H_2SO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ , wäscht ihn, trocknet und glüht ihn, so gerät er bekanntlich unter Aufblähung in einen feinverteilten Zustand, indem kleine eigentümliche wurm- oder moosähnliche Gebilde entstehen. Graphitsorten, welche dies Verhalten nicht zeigen, hatte Luzi als Graphitite bezeichnet. Nach Weinschenk ist dagegen das verschiedene Verhalten allein durch verschiedene Oberflächenverhältnisse bedingt.

Nicht durch Dispersitätsunterschiede ist jedoch veranlaßt, daß die Oxydation verschiedener Holzkohlenarten durch rauchende  $HNO_3$  zwischen 0 und 40 Proz. schwankt. Im Zusammenhang damit ist die Angabe von Tolomei wichtig, daß reiner Kohlenstoff von konzentrierter  $H_2SO_4$  nicht angegriffen wird, wohl aber, wenn er geringe Mengen von Verunreinigungen enthält. [Das verschiedene Adsorptionsvermögen ist gewiß teilweise durch chemische Unterschiede bedingt.]

Nach Balbiano (Bull. soc. chim. [4] 19, 191, 1916) ist die sogen. Graphitsäure nichts anderes als ein Adsorptionsprodukt von Graphit, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser, dessen Zusammensetzung in den engen Grenzen zwischen  $C_{10}H_4O_7$  und  $C_{14}H_4O_7$  schwankt.

R. E. Lg.

Pauli, W., u. J. Matula, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXI. Ueber Silbersalzproteine. (Biochem. Zeitschr. 80, 187—210, 1917.)

Glutin (beste Handelsmarke von Gelatine) wurde mehrere Wochen gegen destilliertes Wasser bei 10° dialysiert. Daraus wurde eine zweiprozentige Stammlösung hergestellt. Nach Zusatz des gleichen Volums  $AgNO_3$ -Lösung enthält dieselbe also ein Prozent Glutin. Die Menge der freien Silberionen wurde elektrometrisch bestimmt. Es zeigte sich eine Verminderung derselben. Eine Versuchsreihe mit wechselnder  $AgNO_3$ -Konzentration läßt erkennen, daß die Menge des gebundenen Ag mit der Konzentration der  $AgNO_3$ -Lösung zuerst schnell, dann langsamer ansteigt, um einem konstanten Wert zuzustreben. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ist diesem entsprechend. Mit steigendem Glutinhalt bleibt die relative Bindung des Silbers merklich unter der prozentualen Zunahme zurück. Dieses Verhalten zeigt sich bei niederen Silbersalzkonzentrationen stärker als bei höheren und ist wahrscheinlich auf die hydrolytische Zerlegung der



Protein-Silbersalz-Verbindung zu beziehen. Auch bei sehr hohen  $\text{AgNO}_3$ -Konzentrationen tritt keine Fällung des Glutins ein und die Viskosität wird nicht merklich geändert. Durch andauernde Dialyse des Silbersalzglutins entsteht wieder ein Glutin von den alten Eigenschaften. Das entspricht also den früher von Pauli beschriebenen reversiblen Alkalisalz-Eiweiß-Verbindungen. Durch Neutralsalze von Alkali- und Erdalkalimetallen wird das Silber, abhängig von der Masse der erstgenannten, aus seiner Verbindung mit dem Glutin verdrängt. Ebenso wie reines Glutin wandert auch seine Silbersalzverbindung anodisch.

Das verwendete Albumin wurde aus frischem Rinder Serum gewonnen, indem dieses durch Halbsättigung mit Ammonsulfat von der Globulinfraktion befreit und das Filtrat durch Ganzsättigung mit Ammonsulfat ausgeflockt wurde. Darauf  $2\frac{1}{2}$  Monate lange Dialyse gegen destilliertes Wasser. Benutzte Konzentration 0,7 Proz. Mit  $\text{AgNO}_3$  von niedriger Konzentration versetzt, blieb die Lösung zunächst vollkommen klar. Mit 0,04 n trat leichte Trübung ein. Mit 0,07 n ist die Ausfällung des Albumins quantitativ. Es zeigt sich eine fortschreitende Abnahme der Leitfähigkeit, also ein Anstieg der Bindung mit wachsender Silberkonzentration bis etwa 0,05 n. Dann bleibt die Bindung konstant. Auch durch  $\text{AgNO}_3$  wird die Hitzekoagulation des Eiweißes verhindert. Durch Kochen wird der maximale Bindungsgrad für Ag schon in niedriger Konzentration erreicht. Die maximale Bindung erhebt sich aber nicht über diejenige des ungekochten Albumins.

1 g Kasein wurde in je 50 ccm der verschiedenen  $\text{AgNO}_3$ -Konzentrationen suspendiert und 5 Stunden geschüttelt. Ein Teil des Kaseins wird dabei kolloid gelöst. Die elektrometrische und Leitfähigkeitsmessung zeigt, daß auch Kasein Silber bindet, und zwar in niedrigen Konzentrationen viel mehr als Glutin. Auch hier wächst anfangs die Bindung mit der Konzentration, um dann in höheren Konzentrationen desselben konstant zu bleiben. Nicht allein das kolloid gelöste, sondern auch das ungelöste Kasein ist an der Silberbindung beteiligt.

Es ergibt sich also eine in allen wesentlichen Punkten vorhandene Übereinstimmung der allgemeinen Eigenschaften der Silbersalz- mit den früher beschriebenen Alkalisalzproteinen. R. E. Lg.

Thiessen, R., Ergebnisse der Kohlenstaubuntersuchung unter dem Mikroskop. (Bureau of Miner. 82, 56—58, 1914.)

Auch feine Kohleteilchen, bei denen man wegen ihrer Größe Brown'sche Bewegung nicht mehr hätte erwarten sollen, zeigten solche in Wasser, Alkohol oder Xylol. [Lag vielleicht keine Brown'sche Bewegung vor, sondern ein Analogon zur Bewegung des Kampfers auf Wasser? Ref.]

Eine Untersuchung über das Adsorptionsvermögen des Kohlenstaubs für Gase wurde begonnen, jedoch konnten noch keine abschließenden Resultate erreicht werden. R. E. Lg.

Zsigmondy, R., Ueber Koagulation und Teilchenattraktion. (Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1917, 1—43.)

Die Tatsache, daß hochrote Goldsole, auch wenn sie kein Schutzkolloid enthalten, jahrelang haltbar sein können, beweist, daß deren Ultramikronen nicht zur Berührung kommen. Ihre normale elektrische Ladung verhindert dies, entweder durch elektrostatische Abstoßung oder (nach Smoluchowski) durch Aus-

bildung der elektrischen Doppelschicht. Bei entladenen Teilchen entfällt dieses Hindernis der Teilchenvereinigung, und das Spiel der Koagulation beginnt unmittelbar nach dem Elektrolytzusatz. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, aus der Koagulationsgeschwindigkeit Schlussfolgerungen auf etwa vorhandene Anziehungskräfte zwischen den Teilchen zu ziehen. Dazu muß man mit genügendem Elektrolytzusatz arbeiten, damit die Entladungsgeschwindigkeit so groß wird, daß sie bei der Koagulation gegenüber der langsamen Brown'schen Bewegung nicht in Betracht kommt.

Die Koagulationsgeschwindigkeit muß dann abhängig sein von der Größe der Anziehungssphären, welche die elektrisch neutralen Einzelteilchen umgeben, und von der Geschwindigkeitskonstante der Brown'schen Bewegung. Auf Wunsch von R. Zsigmondy hat v. Smoluchowski eine diesbezügliche Berechnung gemacht, und die hier beschriebenen Versuche enthalten die erste Bestätigung seiner Theorie.

Jedes reine Goldsol von bestimmter Konzentration (Teilchenzahl) besitzt ein Gebiet kleinster Koagulationszeit, das schon bei mäßigen Elektrolytkonzentrationen erreicht wird, und sich über weite Bereiche derselben erstreckt. Die kleinste Koagulationszeit erwies sich unabhängig von der Art des koagulierenden Elektrolyten. Also der sehr verschiedene Schwellenwert der Elektrolyte ist ohne Einfluß hierauf.

Kleine „unter dem Schwellenwert“ liegende Elektrolytkonzentrationen bewirken bekanntlich in absehbarer Zeit keine Koagulation. Allmähliche Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt in das Gebiet der langsamen Koagulation durch eine bezüglich der Elektrolytkonzentration ziemlich eng begrenzte Zone, in der kleine Änderungen der Konzentration sehr große Änderungen der Koagulationszeit bewirken (Schwellenzone). Man kann also zwei Gebiete unterscheiden, in welchen eine Änderung der Elektrolytkonzentration keinen merklichen Einfluß auf die Beständigkeit bzw. Koagulationszeit der Goldsole ausüben: das Gebiet unter der Schwellenzone und das der großen Koagulationsgeschwindigkeit.

In diesem letzteren Gebiet, in welchem die Koagulationszeit nur abhängig ist von der Zahl und Größe der vorhandenen Goldteilchen, aber unabhängig von chemischen Wirkungen der Elektrolyte, wurden ultramikroskopische Untersuchungen angestellt. Sie bezweckten, in einer gegebenen Goldlösung möglichst genau die Zahl der vorhandenen Primärteilchen festzustellen, so viel Elektrolytlösung zuzusetzen, daß gleich nach der Durchmischung eine genügende Entladung erreicht wird, die Koagulation in bestimmten Zeitabschnitten zu unterbrechen und die Zahl der noch vorhandenen Primärteilchen neben den entstandenen Sekundärteilchen festzustellen.

Das Goldsol mußte dazu möglichst gleichmäßig und frei von Amikronen sein. Denn sonst kann eine anfängliche scheinbare Teilchenvermehrung statt der erwarteten Verminderung eintreten. Ein solches Sol wurde mit der von J. Reitschötter ausgearbeiteten Modifikation des Keimverfahrens erzielt.

Die Hemmung der weiteren Koagulation in einem Teil des Sols wurde durch Zusatz eines Schutzkolloids veranlaßt. Dazu eignete sich Gummiarabikum. Gleichzeitig wurde eine erhebliche Verdünnung vorgenommen, um die zum Koagulieren benutzte  $\text{NaCl}$ -Lösung bis nahe an ihren Schwellenwert zu bringen. [Vielleicht ließe sich bei derartigen Versuchen auch ein Arretierungsverfahren benutzen, welches Referent (Camera obsc. 1900) bei Untersuchungen über die Reifung des



naszierenden Silbers benutzt: Bekanntlich erfolgen die Farbenumschläge einer Mischung von  $\text{AgNO}_3$  und angesäuertem Hydrochinon nur sehr langsam, wenn man sie in einer warmen Gelatine enthaltenden Lösung verlaufen läßt. Läßt man von Zeit zu Zeit Anteile dieser Mischung rasch auf einer Glasplatte erstarren, so erhält sich die Dispersität des Silbersols, welche zur Zeit der Gallertbildung vorhanden war, dauernd. Man hat dann nebeneinander ein Präparat nur mit Amikronen, das glasklar und farblos ist, neben gelben, orangefarbenen, braunen, oliven bis schließlich fast undurchsichtigen blauschwarzen, in denen Primärteilchen fast ganz fehlen dürften. Die Gallertbildungszeit könnte natürlich durch Abkühlung der Glasplatte beschleunigt werden. Uebrigens wagt auch R. Zsigmondy nicht zu sagen, daß der Gummi schon in der ersten Sekunde seine volle Schutzkolloidwirkung vollständig entfalte. — Allerdings hätte man hierbei die Bedenken zu berücksichtigen, welche R. Zsigmondy, S. 32, gegenüber A. Westgren äußert.]

Die so festgestellte Abnahme der Zahl der Primärteilchen mit der Zeit läßt erkennen, daß tatsächlich die entladenen Teilchen, welche sich bis zu einer gewissen Distanz  $R$  genähert haben, aber noch nicht unmittelbar berühren, sich gegenseitig anziehen müssen. Die Berechnung des Radius der Attraktionssphäre  $R$  nach einer von Smoluchowski gegebenen Formel zeigt, daß derselbe nicht viel größer als der doppelte Teilchenradius sein kann. Das Gesetz der Abnahme dieser Anziehungskräfte mit der Entfernung ist vorläufig noch nicht feststellbar. Es ist aber anzunehmen, daß die Attraktion sehr stark mit der Entfernung abnimmt, wie überhaupt bei Kräften, die in der Kapillarlehre in Betracht kommen. Wahrscheinlich führt die in etwas größerer Entfernung vorhandene geringere Anziehung nur bei langsam, nicht bei schnell bewegten Teilchen zur Vereinigung.

Werden (scheinbar) amorphe Kolloide mit der Zeit (deutlich) kristallin, so hat man dies auf intermediäre Lösung zurückgeführt. P. P. v. Weimarn nimmt jedoch an, daß (z. B. beim Silber) die Teilchen selber zu größeren Kristallen zusammentreten können. Sollte ein solcher Zusammenschluß der Submikronen zu mikroskopischen Kristallen (wie er beim kolloiden Golde bisher noch nicht beobachtet werden konnte) sich wirklich bestätigen, so könnte man an bevorzugte Richtungen der Anziehung (ähnlich wie beim Magneten) denken.

Auch zwischen zwei verschiedenartigen dispersen Teilchen (z. B. Gold und Schutzkolloid) können Anziehungskräfte vorhanden sein. Diese müssen wohl wegen der außerordentlichen Unterschiede der Schutzwirkung spezifisch sein. D. h. sie werden ähnlich der chemischen Affinität von der Natur der Substanzen abhängig sein. (Zustandsaffinität nach W. Biltz.)

Die Beantwortung der Frage, welche Vorgänge sich bei der elektrischen Entladung abspielen, kann erst beantwortet werden, wenn man über die Ursachen der Teilchenladung vollkommen orientiert ist. Die Regel von H. Freundlich, daß die stärker fallend wirkenden Ionen stärker adsorbiert werden, trifft in vielen Fällen, jedoch nicht immer zu. Bei all diesem muß man noch mehr die rein chemische Seite der Probleme berücksichtigen, als es bisher geschah. R. E. Lg.

## Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Atak, F. W., Ein neues Reagens zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 936—937, 1915.)

Durch Zugabe von Glycerin wird bei der kolorimetrischen Methode veranlaßt, daß der sonst entstehende charakteristische rote Niederschlag von alizarinmonosulfosaurem Aluminium in Suspension bleibt. R. E. Lg.

Chine, M., Bestimmung der Holzschliffmenge im Papier. (Papier-Ztg. 91, 1746, 1915.)

Am besten eignet sich die Adsorptionsmethode von Cross und Bevan: Man bestimmt die Menge Phlorogluzin, welche von der verholzten Faser adsorbiert wird. R. E. Lg.

Débourdeaux, Fehlerquelle bei der Morphinbestimmung. (Journ. d. Pharm. Chim. [7] 8, 301—304, 1913.)

Bei Gegenwart von Stärke und Gummiarabikum zeigen die üblichen Morphinbestimmungen einen viel geringeren Gehalt an, weil sie Morphin durch Adsorption zurückhalten. [Bei der Reinigung von gelblich gefärbten Lösungen von Morphin hydrochloricum durch Tierkohle wird dagegen nach den Erfahrungen des Ref. neben dem gelben Produkt nur sehr wenig Morphin festgehalten.] R. E. Lg.

Diesselhorst, G., und F. Reiß, Ueber die Durchlässigkeit von Pukallfiltern für Milcheiweißkörper. (Chem.-Ztg. 39, 901—902, 1915.)

Die gegenwärtig erhältlichen Pukallfilter lassen weder Kasein noch Albumin und Laktoproteine, d. h. alle Eiweißkörper der Milch, nicht durchtreten. Früher waren sie durchlässiger. Zwar entsteht bei der Kochprobe des Filtrats ein kleiner Niederschlag. Dieser besteht aber nicht aus koaguliertem Albumin, sondern wahrscheinlich aus Kalziumphosphat. Hühnereiweiß wird nicht von allen Pukallfiltern so vollkommen zurückgehalten.

Im Pukallserum der rohen Milch bleibt die Storch'sche Reaktion aus. Entweder funktioniert die Peroxydase-Reaktion nur in Gegenwart von Eiweißkörpern oder das Ferment ist selbst ein Eiweißkörper oder es wird von Milchalbumin stark adsorbiert.

R. E. Lg.

Folin, O., u. W. Denis, Schnellmethoden zur Bestimmung von Azeton, Azetessigsäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure im Harn. (Journ. of Biol. Chem. 18, 263—272, 1914.)

Beim Mischen einer azetonhaltigen Lösung mit dem Reagens von Scott und Wilson<sup>1)</sup> (alkalische Lösung von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HgCy}_2$ ) entsteht eine kolloide Lösung. Der Trübungsgrad wird verglichen mit demjenigen einer Standardlösung, welche auf die gleiche Weise mit einer bekannten Azetonmenge hergestellt wurde. Letztere kann durch Zugabe von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  haltbar gemacht werden. R. E. Lg.

Heubner, W., u. F. Jacobs, Goldzahlbestimmungen an Eiweißkörpern des Blutes. (Biochem. Zeitschr. 58, 353, 1913.)

Die Verf. hatten gehofft, die Goldzahl der isolierten Eiweißkörper des Blutes zu deren Charakterisierung verwenden zu können. Aber dies erwies sich als nicht möglich, weil gewöhnlich trotz mehrfacher Reinigung Stoffe zurückgehalten wurden, welche starke Schutzkolloidwirkung besaßen und deshalb die eigentliche Wirkung der Eiweißkörper verdeckten. R. E. Lg.



Marshall, J., u. W. H. Welker, Die Fällung der Kolloide mit Aluminiumhydroxyd. (Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 820—823, 1913.)

Da fast alle anorganischen und organischen Kolloide durch  $Al_2(OH)_3$  gefällt werden, Oxyhämoglobin dagegen nicht, läßt sich letzteres mit diesem Mittel isolieren. R. E. Lg.

Tracy, G., u. W. H. Welker, Die Verwendung des Aluminiumhydroxydgel zur Entfernung des Albumins bei der Harnanalyse. (Journ. of Biol. Chem. 12, 55—58, 1915.)

Eine wesentliche Verminderung der normalen Stickstoffkomponenten des Harns findet durch diesen Zusatz nicht statt. Er kann also zur Entfernung kleiner Albuminmengen benutzt werden. R. E. Lg.

Möller, H. F., Ueber eine neue Mikrowage und über Mikro-Elektroanalyse. (Dissert., Freiburg i. B. 1914.)

Trotz passender Wahl des Zusatzelektrolyten, der Spannung und Stromstärke blieb bei der Mikroelektrolyse des Cu, Ag und Hg ein mittlerer Fehler von 0,5 Proz., weil keine Elektroden von konstantem Gewicht herzustellen waren. Es war dies durch die verschieden starke Adsorption von Gasen auf den Platinelektroden bedingt. R. E. Lg.

Vries, H. J. F. de, Untersuchungen über die Bestimmung des Stärkemehlgehalts von Kartoffeln. (Versl. v. Landbouwk. Onderz. d. Rijkslandbouwproufst. 18, 1—82, 1915.)

Bei der Benutzung einer bestimmten Mühle, nämlich derjenigen von Dreefs, entstehen deshalb zu niedrige Werte, weil ein Teil der Stärke im kalten Wasser kolloid löslich wird. R. E. Lg.

Wäser, B., Fortschritte der anorganischen Großindustrie in den Jahren 1913 und 1914. (Chem.-Ztg. 39, 902—906, 1915.)

Dieser Teil des Berichtes enthält eine Uebersicht über die zahlreichen, meist hochdispersen Katalysatoren, welche für das Haber'sche Ammoniakgewinnungsverfahren und seine Modifikationen Anwendung gefunden haben. R. E. Lg.

White, G. F., u. R. Trining, Die Viskosität des unterkühlten Wassers, gemessen in einem neuen Viskosimeter. (Amer. Chem. Journ. 50, 380 bis 382, 1913.)

Der Vorteil des neuen Viskosimeters besteht in der leichten Ersetzbarkeit der Teile, welche bei diesen Versuchen infolge eines plötzlichen Kristallinwerdens des Wassers oft zertrümmert werden. R. E. Lg.

## Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Hempel, W., Die Synthese des Obsidians und Bimssteins. (Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 173 bis 175, 1916.)

Beim Zusammenschmelzen von 6,602 g Feldspat, 1,983 g Quarzpulver, 0,197 g Spateisen und 0,17 g Soda bei einem Wasserdampfdruck von 85 Atmosphären entsteht ein Glas, das dem Obsidian gleicht. Es hat einen Wassergehalt von 0,65 Proz. In der Gebläseflamme zeigt es starkes Aufblähen; ebenso bei plötzlicher Druckentlastung der zähflüssigen Masse.

Es existieren keine Eisenoxydsilikate. Die Kieselsäure verhält sich also in dieser Beziehung wie die Kohlensäure. R. E. Lg.

Linck, G., Ueber das Eozoon und die Ophikalzite. (Chem. d. Erde 1, 1—8, 1914.)

Die zonenweise Anordnung von Kalzit und Serpentin im Eozoon von Hopunwaara hatte Ref. (Geolog. Diffusionen, Dresden 1913, 134) auf rhythmische Fällungen bei Diffusionen zurückgeführt. Auch Linck rechnet mit solchen. Jedoch rechnet er mit der Möglichkeit, daß das ursprüngliche Material Dolomit war. Dann „kann die Diffusion der Kieselsäure nur von außen nach innen, also zentripetal, stattgefunden haben, während die der Magnesia zentrifugal stattfand. So kommt es, daß das Innere der Skarnaugen im Verhältnis ärmer an Magnesium ist. Es braucht in solchen Fällen der Serpentin kein sekundäres Produkt des Salits zu sein, sondern er oder sein Muttermaterial kann in der Bildung dem Salit vorausgegangen, gleichsam von ihm unabhängig gebildet worden sein.“

Beim Eozoon Bavaricum von Passau fehlt die ausgesprochene Bänderung. Serpentin Körner sind gleichmäßiger im körnigen Kalk verteilt. Da das Molekularverhältnis zwischen Ca einerseits und Mg + Fe andererseits fast genau wie 1:1 ist, ist es wahrscheinlich, daß hier durch hinzudiffundierende Kieselsäure bei Temperaturen zwischen 700 und höchstens 900° ein Normaldolomit die Magnesia in Forsterit verwandelt wurde. Dieser ging später in Serpentin über. Der Kalzit blieb dagegen unzersetzt. An ein Hinzutreten von flüchtigen Siliziumverbindungen kann man nicht gut denken, da bei Passau die sonst zu erwartenden Fluoride oder Chloride fehlen. Deshalb wird das Hinzudiffundieren von wässriger  $SiO_2$ -Lösung angenommen.

Das Fehlen der rhythmischen Fällung bei diesem Ophikalzit von Passau erklärt Linck dadurch, daß „eben das ganze Gestein ein Normaldolomit war, und wo die Kieselsäure hin kam, da fand sie auch die Magnesia.“ — Nach Analogie der Silberchromatversuche könnte tatsächlich ein zu hoher Mg-Gehalt die Entstehung der Bänderung hindern. Jedoch könnten nach Ansicht des Ref. auch noch andere Gründe hierfür in Betracht kommen. R. E. Lg.

Linck, G., Der Chemismus der Tonsedimente. (Mitt d. k. k. techn. Versuchsamts 3, 12—30, 1914.)

Zunächst werden die Silikate der Eruptivgesteine unter Auslaugung der Alkalien und alkalischen Erden zersetzt. Es entstehen Verwitterungssilikate von sehr hoher Dispersität. Letztere adsorbieren die Alkalien und alkalischen Erden wieder. In welchem Umfange diese Adsorption stattfindet, kann man aus geologischen Befunden nicht feststellen, da sich die tonigen Sedimente bei der Absetzung mit anderen mischen. R. E. Lg.

Lück, H., Beitrag zur Kenntnis des älteren Salzgebirges im Berlepsch-Bergwerk bei Staßfurt nebst Bemerkungen über die Pollenführung des Salztones. (Diss. Leipzig 1913.)

Im Steinsalz finden sich winzige Oeileinschlüsse. Das Oel war wahrscheinlich ursprünglich im Wasser emulgiert. Verf. schließt sich der Ansicht von F. Bergius (1913) an, daß der Salzgehalt dann koagulierend auf diese Emulsion wirkte. R. E. Lg.

Meyer, H. L. F., Klimazonen der Verwitterung und ihre Bedeutung für die jüngste geologische Geschichte Deutschlands. (Geol. Rundsch. 7, 193 bis 248, 1916.)

Bei der chemischen Zersetzung der Gesteine entsteht allgemein ein löslicher und ein unlöslicher Teil. Als lösliche entstehen Na-K-Ca-Mg-Ba-Fe-



Mn-P-Si-Verbindungen. Als unlösliche bleiben zurück kolloide wasserhaltige Tonerdesilikate, Ferrisilikate, Magnesiumsilikate, Aluminiumkieselsäuren, Aluminium- und Eisenhydrate und schließlich Quarz. Im humiden Gebiet werden die löslichen Stoffe aus dem Lande herausgeführt. Auch die unlöslichen erleiden allmählich eine Abfuhr. Besonders zerstörend wirken hier die Humusverbindungen. Sie machen das Eisen beweglich. Im ariden Gebiet tritt die Humuswirkung stark zurück. Deshalb bleibt hier Eisen ungelöst. Im grauen Sandboden ist es in Form bräunlicher Limonitkörner vorhanden. Eine Färbung des Bodens tritt dadurch kaum ein. Im humiden Boden ist sein Dispersitätsgrad ein viel größerer und dadurch das Färbevermögen ein viel größeres.

Die Bewegung der gelösten Stoffe ist im humiden und ariden Gebiet eine gerade entgegengesetzte. In ersterem durchsickern die Niederschlagsmengen den Boden von oben nach unten und führen das Gelöste in dieser Richtung mit. Im ariden werden bei der starken Verdunstung die Bodenlösungen kapillar nach oben gezogen. In der Oberfläche fällt alles Gelöste aus. Aride Böden sind deshalb reich an Alkalien, Kalk, Magnesia. In Steppenböden Kalk- und Gipskonkretionen an der unteren Grenze des durchlüfteten Bodens. In trockeneren Steppen treibt die Kapillarwirkung den Kalk unmittelbar an die Oberfläche. Dadurch dichte Kalkdecken und Panzer. Ferner die Eisenrinden Australiens. In den Wüsten ein Ausblühen der leichtlöslichen Salze der Alkalien.

Die Erklärung des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts im Löß macht bisher Schwierigkeiten. Nach Meyer ist auch er kapillar hochgezogen worden. Auch ein großer Teil der Lößkonkretionen ist so entstanden. Allerdings entstehen sie teilweise auch bei nachträglichen Durchfeuchtungen.

Der feinsandige, nicht bindige Charakter des Steppenbodens „ist außerdem dadurch hervorgerufen, daß die vorhandenen Bodenkolloide infolge der relativ konzentrierten Bodenlösungen absorptiv gesättigt und in Gele übergegangen sind; die kolloide Aufquellung, die den tonigen Charakter humider Böden bedingt, fehlt mehr oder weniger.“

Isolierte Felsen und Bauwerke können auch im humiden Klima der ariden Verwitterung verfallen. Deshalb zeigen sich daran die sonst nur aus Wüsten bekannten Erscheinungen der Rindenbildungen und der Krusten-Schalen-Wabenverwitterung.

Das starke Absorptionsvermögen des Rohhumus in den humiden Gegenden bewirkt, daß Eisen- und Manganmineralien kolloid gelöst und weggeführt werden. Ihre Ausfällung in einen tieferen Horizont führt zum Ortstein. Sphärosiderite und Phosphorite sind hierfür charakteristische fossile Bildungen. Selbst Kieselsäure kann kolloid gelöst werden. [Oder bleibt sie es infolge der Schutzkolloidwirkung des Humus? Ref.] Dadurch Bildung von Knollensteinen, Quarziten.

Der neutrale, adsorptiv gesättigte Humus gibt dem Boden die schwarze Färbung: Schwarzerde.

„Im Lateritgebiet findet vielleicht eine gewisse Konzentration des Eisens im Boden statt, die darauf beruht, daß bei den Sesquioxiden der Fällungswert mit steigender Temperatur kleiner wird und dadurch, sowie unter Mitwirkung elektrolytreicher Bodenlösungen schnelle Koagulation im Boden nach der Bildung des Eisenhydroxyds erfolgt. Dadurch bleibt in der Hydraterde und auch beim Bauxit häufig die Struktur des ehemaligen Gesteins erhalten. Erst wenn nach vollständiger Auswaschung wieder elektrolytarmer Wasser wirken, können die ausgeflockten

Kolloide wieder beweglich werden und sich durch erneute Ausfällung an anderen Stellen konzentrieren.“  
R. E. Lg.

Ritzel, A., Ueber die Mischkristalle von Salmiak und Eisenchlorid. (Chem. d. Erde 1, 9—48, 1914.)

O. Lehmann hatte angenommen, daß das Eisenchlorid vom Salmiakkristall umwachsen würde. Es handele sich also um „Einschlüsse“.

Ritzels ultramikroskopische Untersuchungen ergaben keine Stütze dieser Theorie. Er gibt jedoch zu, daß die Teilchen außerordentlich klein sein könnten. Aber zweierlei spricht gegen die Einschlusstheorie: Vom Salmiak wird nur Eisenchlorid, nicht aber  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aufgenommen. Bei steigender Uebersättigung wird zunächst mehr fremde Substanz aufgenommen. Weshalb nimmt aber bei noch höherer Uebersättigung deren Menge wieder ab? (Bei eisenarmen Lösungen ist dies Maximum am ausgeprägtesten. Bei eisenreichen verflacht es so, daß es kaum mehr nachweisbar ist.)

Nimmt man an, daß  $\text{FeCl}_3$  von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  adsorbiert wird, so lassen sich diese Vorgänge erklären.

Ein unmittelbarer Nachweis dieser Adsorption läßt sich zwar experimentell nicht erbringen. Es sollen aber die folgenden Versuche mit harnstoffhaltigen Lösungen dafür sprechen: Wahrscheinlich wird der Harnstoff ebenso adsorbiert wie  $\text{FeCl}_3$ . Denn nach W. Wenk (Zeitschr. f. Kryst. 47, 125, 1909) und R. Marc (Zeitschr. f. anorg. Chem. 85, 65, 1914) besteht zwischen der Beeinflussung der Kristalltracht durch Lösungsgenossen und deren Adsorption ein enger Parallelismus. So adsorbiert  $\text{K}_2\text{SO}_4$  die Farbstoffe stark, welche seinen Habitus wesentlich verändern; die anderen dagegen kaum. Nun scheidet sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus einer harnstoffhaltigen Lösung in klaren, scharfkantigen Würfeln aus, während eine Lösung ohne Zusatz immer nur ganz kleine, schlecht ausgebildete Kristalle liefert. Harnstoff übt also auf die Kristalltracht des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  den gleichen Einfluß aus wie  $\text{FeCl}_3$ . Da man mehr Harnstoff als  $\text{FeCl}_3$  zusetzen muß, scheint ersterer schwächer adsorbiert zu werden. Läßt man beide gleichzeitig wirken, so verdrängt in eisenarmen Lösungen der Harnstoff teilweise das  $\text{FeCl}_3$ . Bei eisenreichen geschieht das allerdings kaum. Ähnliches haben Freundlich und Masius bei der gleichzeitigen Adsorption mehrerer Stoffe durch Blutkohle beobachtet.

Eisensalmiak zeigt oft einen zonaren Bau nach dem Würfel. Verdunstet die Lösung langsam, so erhält man innen (wegen der Uebersättigung) einen gelben eisenreichen Kern, der von einer weißen, eisenarmen Schale umgeben ist. Letztere ist auf das langsamere Wachstum zurückzuführen.

Eisensalmiak ist doppelbrechend. Das kommt daher, weil er aufgebaut ist aus ganz dünnen, abwechselnden Schichten von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{FeCl}_3$ , die parallel seiner Umgrenzung, also parallel den Würfel Flächen verlaufen. Da nach H. Freundlich die adsorbierte Schicht eine Dicke von etwa 10 bis 20  $\mu$  hat, so kann man eine ähnliche Schichtdicke beim Eisensalmiak vermuten. Ein Medium, das aus abwechselnden, im Vergleich zur Lichtwellenlänge sehr dünnen, isotropen Schichten aufgebaut ist, besitzt aber nach F. Braun (Physik. Zeitschr. 5, 199, 1914) und O. Wiener (ibid. 332) stets Doppelbrechung.

Ritzel gibt zum Schluß zu, daß die Frage nach der Grenze der isomorphen Mischungen und der durch Adsorption zustande kommenden festen Lö-



sungen schwer zu beantworten sei. Denn auch bei ersteren wirkt die Adsorption mit. Und nach R. Marc (Zeitschr. f. physik. Chem. 81, 641, 1913) adsorbieren gerade isomorphe Substanzen einander besonders gern. R. E. Lg.

Schumacher, F., Die Golderzlagerstätten und das Braunkohlenvorkommen der Rudaer Zwölf-Apostel-Gewerkschaft zu Brád in Siebenbürgen. (Zeitschr. f. prakt. Geol. 20, 1—86, 1912.)

Eine der Abbildungen zeigt frischen grünsteinartigen Andesit, der von einem 1 cm breiten Kalzittrium durchsetzt ist. Um diesen herum ist der Andesit 25 cm weit kaolinitisch ausgebleicht. Die Grenze dieser Ausbleichung ist haarscharf. [So wie man sie bei einer Diffusion unter gleichzeitiger chemischer Umsetzung findet. Ref.]

Die Schichtung eines Tuffs führt Verf. auf eine lagenweise Imprägnierung mit Pyrit zurück.

Ein anderer Tuff enthält quarzreichere Konkretionen, welche an Oolithe erinnern. R. E. Lg.

Schwarz, E. H. L., Selektive Absorption von Stoffen in der Erdrinde. (South African Journ. of Science 1912, 1—5.)

Der von Schwarz gewählte Ort scheint wirklich ausgezeichnet geeignet zu sein, um die im Titel genannten Feststellungen zu machen: Die Verwitterungsprodukte des Dolerits in der Karroo können nicht weit weggeführt werden, sondern sammeln sich in abflußlosen Pfannen. In diesen sollten sie also wiedergefunden werden. Leider deutet er sein Material nicht aus, weil er von einer Hypothese von Chamberlin befangen ist. Was er von Gründen für die Absorption des Fe und Mg anführt, ist kaum haltbar. Als Beispiel seiner seltsamen Anschauungen sei folgendes erwähnt:  $\text{SiO}_2$  muß in früheren Erdperioden kolloid gewesen sein. Nach Chamberlin wurde die Erde einst andauernd von Meteoriten bombardiert, welche ihre Kruste auf sehr hoher Temperatur erhielten. Bei Temperaturen über  $800^\circ$  könne aber Quarz nicht existieren usw. R. E. Lg.

Sommermeier, L., Der Kartstein und der Kalktuff von Dreimühlen bei Eiserfey in der Eifel. (Verh. d. Naturhist. Ver. d. pr. Rheinl. u. Westf. 70, 303—333, 1913.)

Der dichte Travertin zeigt unter dem Mikroskop Gebilde, die Verf. als Kalkalgen deutet: Einfach stengelige oder reich verästelte Röhren mit verkalkten Wänden. [Durch die Silikatgewächse ist bekannt, daß derartige Formen auch auf anorganischem Wege entstehen können. Ref.]

Diese Algenstrukturen finden sich hauptsächlich dort, wo im Travertin lagen- oder schalenförmige Sinterbildungen und ferner kugelige Gebilde auftreten, welche zu einer oolithischen Struktur des Kalktuffs führen. Schwebend können die Ooide nicht entstanden sein, denn sie erreichen zuweilen bis zu 10 cm Durchmesser. Die helleren und dunkleren konzentrischen Ringe, welche sich leicht voneinander lösen lassen, haben wechselnden Eisen- und Tongehalt. Eine organogene Theorie kommt für diese Ooide nicht in Betracht. R. E. Lg.

Werveke, L. van, Entstehung des Dolomits im Oberen Muschelkalk zwischen der Deutschen Nied und dem Südrand der Ardennen. (Jahresber. u. Mitt. d. Oberrhein. Geol. Ver. N. F. 5, 134—142, 1916.)

C. Goetz (Jahrb. d. Kgl. Pr. Geol. Landesanst. 35 (1), 336—407, 1914) glaubt, daß der dortige Dolomit primär entstanden sei im Sinne Linck's aus gemischten Mg- und Ca-Lösungen durch Karbonate bei reichlicher Gegenwart von freier  $\text{CO}_2$  (Verwesungsvorgänge in Lagunen). Verf. verteidigt dagegen seine Theorie der sekundären Entstehung:  $\text{CaCO}_3$  wurde durch nachträglich eindringende Mg-haltige Wasser umgewandelt.

Es kommen dort oolithähnliche Dolomitkörner vor, in welchen sich das färbende Bitumen in kugelförmig begrenzten Teilchen verdichtet hat. R. E. Lg.

Wetzel, W., Ueber Blauquarz und über Kieselringe. (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1913, II, 117—128.)

Die Blaufärbung der Quarze ist verschiedener Natur. Bei den lavendelblauen Hornsteinen von Sylt handelt es sich um feinst verteilten Vivianit; in anderen Fällen um kohliges Material. Für die blauen Granitquarze werden hier die „Farben trüber Medien“ wahrscheinlich gemacht, und zwar soll eingelagerter Opal die Trübung bedingen. Das würde mit der Dichte dieser Mineralien in Uebereinstimmung stehen. Eine Einlagerung von Wasser statt Opal würde die Dichte in viel höherem Maße beeinflussen müssen. Durch starke Erhitzung — manchmal ist Rotglut erforderlich — werden alle derartig verunreinigten Quarzaggregate weiß und undurchsichtig, nachdem sich zuvor bei weniger hohen Temperaturen eine verstärkte Trübung eingestellt hatte. — Auf die Frage, wie in solche dynamomorphe Gesteine Opal hineingelangen konnte, antwortet Wetzel: „Sie haben jene Homogenität eingeblüht, die sie bei ihrer pyrogenen Entstehung besaßen. Sie erscheinen u. d. M. gezerrt, zertrümmert und auch durch Umkristallisation wieder verheilt. Die bei diesen Vorgängen jedenfalls vorhandenen gewesenen  $\text{SiO}_2$ -Lösungen können z. T. in den Zustand eines Gels übergegangen und so im Quarz erhalten geblieben sein.“

Daß die an verkieselten Fossilien gruppenweis auftretenden konzentrischen Ringe („Buch'sche Ringssysteme“) anorganischer Natur seien, hatte besonders Petzholdt („Silifikation organischer Körper“, Halle 1853) dargetan. Dieser und Brongniart brachten die Ringform mit dem ehemals gallertigen Zustand der Kieselsubstanz in Zusammenhang. Bei einer Exogya vesicularis fand Wetzel Ringe von 33 mm Durchmesser. Bei Belemniten sind sie meist kleiner. Von großer Bedeutung für die Entstehungstheorie ist Wetzels Nachweis, daß die Ringe nicht der ursprünglichen Außenseite der Fossilien aufgelagert sind. Sie sind vielmehr zwischen gewisse Schichten der Kalkschale eingelagert, und zwar so, daß sie der Außengrenze der Verkieselungszone der Schale angehören.

Die Ringe haben das Relief kuppiger Wälle, die nach innen meist steiler einfallen als nach außen. Sie sind teils von Chalzedon — teils von Quarz aggregaten aufgebaut. Die Fasern stehen senkrecht zur Oberfläche der Kuppen.

„Eine Erklärung der Kieselringe kann in Anlehnung an Liesegang's Ausführungen über den Austrocknungsrythmus und die Kolloidschichtung von  $\text{SiO}_2$ -Gelen gegeben werden: Eine beschränkte Menge von  $\text{SiO}_2$ -Sol ist in die Schalensubstanz und besonders wohl in die organische Grundsubstanz der Schale eingedrungen und hat dort eine Eindickung und Entwässerung erfahren. Am schnellsten konnte die Entwässerung in größeren Hohlräumen, bzw. in einem



zusammenhängenden System kleiner Hohlräume des Schalengerüsts fortschreiten, wobei sich regelmäßige konzentrische Schichten mit abwechselnd verschiedenen Wassergehalten in den einzelnen Gelflocken bildeten, bis schließlich eine gegenseitige Ablösung der Ringschichten stattfand. Die Struktur der vielleicht viel später gebildeten Kristallfaseraggregate läßt eine gewisse Abhängigkeit von der präexistierenden Gelstruktur erkennen."

[Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich auch die auf einem Achatbruchstück gefundenen Kieselringe (vgl. „Die Achate“ Dresden 1915, 117) in einem Spalt gebildet haben. Sie beweisen, daß die von W. H. Wickes aufgestellten Forderungen nicht stichhaltig sein können. Ref.] R. E. Lg.

Ramann, E., Ueber Mineralstoffaufnahme der Pflanzen aus dem Boden. (Landwirtsch. Versuchsstat. 88, 379—396, 1916.)

Es ist zu unterscheiden zwischen der Mineralstoffaufnahme der Wurzeln aus den Bodenlösungen und aus den festen Bestandteilen. Ersterer überwiegt bei adsorptionsschwachen Böden (Sand, Humus), letztere in adsorptionskräftigen (Ton). R. E. Lg.

## Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Chouchak, D., Ueber das Eindringen der verschiedenen Stickstoffformen in die Pflanzen; Adsorptionserscheinungen. (Compt. rend. 156, 1698, 1913.)

Die für die Ernährung der Pflanze so wichtige Aufnahme der anorganischen und organischen N-Verbindungen ist zum großen Teil durch Adsorptionsvorgänge bedingt. Letztere werden ausgeübt durch Wurzelbestandteile, die sich mit kochendem Wasser nicht entfernen lassen. R. E. Lg.

Crozier, W. J., Bemerkung über die Physiologie der Cuvier'schen Organe von *Holothuria captiva* Ludwig. (Amer. Journ. of Physiol. 36, 196 bis 200, 1915.)

In den Cuvier'schen Organen von *Holothuria captiva* Ludwig ist ein hitzekoagulabler Stoff enthalten, welcher bei Einwirkung von Meerwasser klebrig wird. Vor ihrer Ausstoßung (infolge von mechanischen Reizen) besitzen sie diese Klebrigkeit noch nicht. R. E. Lg.

Crozier, W. J., Die Zelldurchlässigkeit für Säuren. (Journ. of Biol. Chem. 24, 255—260, 1916.)

Stützen für die Theorie, daß die tierische Zellmembran aus einer Fetteulsion in Eiweiß besteht. R. E. Lg.

Christiansen, J., C. G. Douglas u. J. S. Haldane, Die Absorption und Dissoziation von Kohlensäure durch menschliches Blut. (Journ. of Physiol. 48, 244—271, 1914.)

Die vom Blut absorbierte Kohlensäure wird durch Sauerstoff teilweise verdrängt. Deshalb wird das Blut in den Lungen so rasch von der Kohlensäure befreit. Andererseits absorbiert es mehr Kohlensäure, wenn der Sauerstoff in die Gewebe eindringt. R. E. Lg.

Delbet, P., u. A. Beauvy, Vergleichende Studien über die Wirkung ultravioletter Strahlen auf das hämolytische Vermögen und den Kolloidzustand von Blutserum. (Compt. rend 159, 278 bis 281, 1914.)

Obgleich das hämolytische Vermögen von Kaninchen- und Menschenblutserum, welches einige Stunden lang mit ultraviolettem Licht bestrahlt war, verschwindet, zeigt die ultramikroskopische Untersuchung keine Veränderung. Die dispersen Teilchen sind nach wie vor negativ geladen. R. E. Lg.

Durig, A., Das Verhalten der Amphibien in verschiedenen konzentrierten Lösungen. (Biochem. Zeitschr. 50, 288, 1913.)

Durch diese Versuche wird es wahrscheinlich gemacht, daß Salze viel rascher von außen nach innen durch die Froschhaut durchtreten als umgekehrt. Wasser geht rascher hindurch als Salz. (Vgl. auch H. J. Hamburger, Biochem. Zeitschr. 11, 443, 1908). R. E. Lg.

Heilbrunn, L. v., Untersuchungen über künstliche Parthenogenese. I. Membranabhebung vom Seeigellei. (Biol. Bull. 24, 270, 1913.)

Nach den Verfahren, welche bisher zur Ablösung der Membran der Seeigellei benutzt worden waren, könnte man vermuten, sie werde immer durch Stoffe bedingt, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. Dagegen spricht aber das Versagen mancher Proteine. Deshalb wird die Erscheinung auf Quellungsvorgänge zurückgeführt. R. E. Lg.

Lakon, G., Ueber den rhythmischen Wechsel von Wachstum und Ruhe bei den Pflanzen. (Biol. Centralbl. 35, 401—471, 1915.)

Stellungnahme zu dem Buch von E. Küster „Ueber Zonenbildung in kolloiden Medien“ (Jena 1913). Ähnlich wie bei G. Klebs wird in dem Streite um die „äußeren“ und „inneren Rhythmen“ hauptsächlich Wert auf die Begriffsbestimmung gelegt und dabei die nicht zutreffende Voraussetzung gemacht, als wenn er irgend welchen Einfluß der Außenwelt auf die betreffenden periodischen Vorgänge in den Pflanzen geleugnet habe. Von einem reinen inneren Rhythmus sei auch bei der Bildung der Silberchromatringe in Gelatinegeallerten nicht zu sprechen. Denn „durch den Einfluß der Außenwelt können die inneren Bedingungen derart ausgeschaltet werden“, daß z. B. eine homogene Ausfüllung des Silberchromats erfolgt. „Beim Liesegang'schen Phänomen ist demnach die Außenwelt in der Weise beteiligt, daß sie zeitlich die für den Prozeß notwendige Konstellation von inneren Bedingungen geschaffen hat“. Hier sowohl, wie bei den Hexenringbildungen zeige es sich, „wie die Konstanz der äußeren Bedingungen eine innere, von der Außenwelt unabhängige Periodizität vortauschen kann“.

Wird hierbei der „innere Rhythmus“ bestritten, so ist das natürlich auch bei den Pflanzen in ähnlicher Weise leicht möglich: „Die Konstanz der Außenwelt schließt keineswegs das Zustandekommen einer Periodizität aus, wenn diese Kombination keine optimale ist. Wir können geradezu sagen, daß die Außenwelt in bezug auf das Wachstum einer bestimmten Pflanzenart nur dann optimal ist, wenn sie keinerlei Hemmungen und demnach auch keine Ruhe herbeiführt“. [Das bedeutet aber doch wohl kaum eine Beseitigung der „inneren Gründe“, die Lakon als ein „kümmerliches Ueberbleibsel vitalistischer Betrachtungsweise“ hinstellt. — Hätte Küster von Ueberschreitungserscheinungen im allgemeinen gesprochen, und nicht von Uebersättigungen im besonderen, so würde er in Lakon's Schrift manche Stützpunkte gefunden haben.]

Lakon erwähnt, „daß man schöne Liesegang'sche Zonen auch auf natürlichen Substraten erhält, wenn man einen Apfel mittels eines Eisenchlorid enthaltenden Kapillarröhrchens ansieht. Es findet Eisenreaktion auf die im Apfel „enthaltenen



Gerbstoffe statt und es entstehen regelmäßige schwarze Zonen". R. E. Lg.

Landsberg, M., Studien zur Lehre von der Blutgerinnung. Physikalisch-chemische Vorgänge in ihrer Bedeutung für die Thrombinwirkung. (Biochem. Zeitschr. 50, 245, 1913.)

Eine Adsorption des Thrombins an gewisse Eiweißkörper des Serums spielt eine nicht unwesentliche Rolle bei den Gerinnungsvorgängen. Diese Adsorption wird bei einer gewissen Temperaturerhöhung eine größere. Daher kommt es, daß die Gerinnungszeit über 18° kaum kürzer wird. (Man hatte hieraus schon einen Einwand gegen die Fermentnatur des Thrombins ablesen wollen.)

Metathrombin ist ein solches adsorbiertes Thrombin. Es kann durch Behandlung mit NaOH (und nachfolgende Neutralisation mit HCl) von den adsorbierenden Eiweißkörpern abgelöst werden. Dadurch wird das inaktive Serum dann aktiv. [C. A. Peckelharing, Zeitschr. f. physiol. Chem. 85, 341 (1913), wendet sich gegen diese letztere Anschauung.]

R. E. Lg.

Loeb, J., Avogadro's Gesetz und die Wasserabsorption durch tierische Gewebe in kristallinen und kolloiden Lösungen. (Science N. S. 33, 951, 1913.)

Gegen M. Fischer's Quellungstheorie. Diese kann erst nach dem Aufhören der normalen Lebensfunktionen in Betracht kommen. Vorher ist das Gesetz von Avogadro und van t'Hoff gültig. R. E. Lg.

Loeb, J., u. Mc. K. Cattell, Der Einfluß der Elektrolyte auf die Diffusion von Kalium aus den Zellen heraus und in die Zellen hinein. (Journ. of Biol. Chem. 23, 41—60, 1916.)

Die Giftwirkung des KCl auf den Fundulus-Embryo wird gedeutet durch die intermediäre Bindung des K durch ein kolloides Anion der Membran. Das soll den Durchtritt des K vermitteln.

Bei Gegenwart von NaCl oder Säuren soll die Bildung dieser Zwischenstufe und damit der Durchtritt des K verhindert werden. R. E. Lg.

Marshall, E. K., u. D. M. Davis, Die Verteilung des Harnstoffs im Körper und seine Eliminierung aus demselben. (Journ. of Biol. Chem. 18, 53—80, 1914.)

Der Harnstoff verteilt sich zwischen den meisten Geweben und dem Blut so, wie man es von der Verteilung eines so leicht diffundierenden Stoffs in Hydrogelen erwarten soll. D. h. es findet ein Ausgleich bis zu gleicher Konzentration zwischen diesen und dem Blut statt. Der Harnstoff diffundiert also auch in die Gewebe hinein, wenn man seinen Gehalt im Blut durch intravenöse Injektion erhöht. — Daß das Fettgewebe weniger Harnstoff enthält, entspricht auch den Erwartungen. R. E. Lg.

Maxwell, S. S., Ueber die Absorption von Wasser durch die Froshhaut. (Amer. Journ. of Physiol. 32, 286—294, 1913.)

Auf die physiologisch so wichtige Frage, ob es Membranen gibt, welche in der einen Richtung eine andere Permeabilität besitzen als in der anderen Richtung, gibt auch diese Arbeit keine einwandfreie Antwort. — Verf. fand, daß durch einen Sack aus Froshhaut, bei dem sich innen und außen die gleiche isotonische Lösung befindet, innen eine Flüssigkeitsanreicherung stattfindet. Er macht einen Versuch, dies mit der verschiedenen Größe der Oberfläche auf beiden Seiten in Zusammenhang zu bringen. R. E. Lg.

Wisselingh, C. van, Ueber intravitale Fällungen. (Rec. d. trav. bot. néerl. 11, 14—32, 1914.)

Die Ansicht von Pfeffer, daß im Zellsaft (z. B. von Spirogyra) gleichzeitig Eiweiß und Tannin vorhanden sei, und daß deren Fällung durch Anwesenheit einer Säure verhindert werde, wird bestritten. Denn es lassen sich darin keine freien Säuren nachweisen. Vielmehr soll im Zellsaft nur das Tannin gelöst sein, das Eiweiß dagegen im Protoplasma. Durch geeignete Vorbehandlung der Zellen können diese zusammenzutreten und dann intravitale Ausflockungen geben.

Aus absterbenden Zellen tritt Tannin aus. Das läßt sich nachweisen, indem man Spirogyra-Fäden auf dem Deckglase in eine dünne Eiweiß- oder Gelatinelösung legt. Tötet man die Zellen durch vorsichtiges Erwärmen ab, so wird in ihrer Umgebung das Kolloid gefällt. R. E. Lg.

## Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Adler, O., Die Behandlung der Cholera asiatica im Felde. (Wien. klin. Wochenschr. 29, 123, 1916.)

Gute Erfolge bei Magen- und Darmspülungen mit Tierkohlenwasser. R. E. Lg.

Burk, W., Die Behandlung infizierter Weichteilwunden. (Mediz. Klinik 11, 325—328, 1915.)

Als Ersatz von Mastisol empfiehlt sich eine Lösung von 40 g Mastix, 100 g Äther oder Chloroform, 10 Tropfen Leinöl. R. E. Lg.

Doberauer, G., E. Hoke u. E. Pittrof, Experimentelle Untersuchungen über Wundheilung. (Berl. Tierärztl. Wochenschr. 33, 79, 1917.)

Wurde Kaninchen subkutan Gelatine einverleibt, so trat eine raschere Wundheilung ein. R. E. Lg.

Gensler, P., Analytische Untersuchungen bei kombinierter Magnesiumneuralhypnose. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 78, 317—330, 1915.)

Da der Neuronalgehalt des Gehirns hierbei nicht größer ist als beim einfachen Neuronal Schlaf, kann man schließen, daß die Durchlässigkeit der Zellmembranen für diesen Stoff durch vorhergehende Mg-Injektion nicht erhöht wird. Uebrigens steigt bei Hund und Kaninchen nach einmaliger Mg-Narkose auch der Mg-Gehalt des Hirns nicht an. R. E. Lg.

Goebel, Zur Kollargolbehandlung innerer Erkrankungen. (Mediz. Klinik 11, 683, 1915.)

Intravenöse Injektionen von 0,1 g einer ein- bis zweiprozentigen Kollargollösung besonders bei septischen Formen von fieberhaftem Gelenkrheumatismus in ein oder mehreren Tagen Zwischenräumen. Manche Fälle von Arthritis rheumatica reagieren allerdings gar nicht auf Kollargol. R. E. Lg.

Kalberlah, F., Die Behandlung der Typhusbazillenträger. (Mediz. Klinik 11, 581—583, 1915.)

Als Darmdesinfizienz wird eine kombinierte Behandlung mit alkoholischer Jodtinktur und Tierkohle benutzt. Letztere allein schafft zwar schlechtere Wachstumsbedingungen für die Bazillen im Darm, ist jedoch ohne gleichzeitige Gabe von Jod (oder dem inzwischen von Geronne empfohlenen Thymol) nicht genügend wirksam. Die angeblich bei Verabreichung der Tierkohle durch Adsorption der Fermente und Verdauungssäfte entstehende Appetitlosigkeit wurde nie beobachtet. R. E. Lg.

Kleberger, K., Ueber die Beziehungen des erhöhten Blutdruckes zu physikalischen Zustands-



**änderungen des Blutes.** (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 18, 251—268, 1916.)

Nachweis, daß Blutdrucksteigerungen nicht in Zusammenhang stehen mit den Schwankungen der Viskosität, der Oberflächenspannung und des osmotischen Druckes des Blutes. Jede Blutdrucksteigerung ist vielmehr bedingt durch Verengung der kleinen Arterien.

R. E. Lg.

**Mont, du, Behandlung von Ruhr und ruhrähnlichen Darmkatarrhen.** (Deutsch. mediz. Wochenschrift 41, 1101, 1915.)

Empfehlung der Adsorptionstherapie mit Bolus alba.

R. E. Lg.

**Oelze, F. W., Ueber die physikalisch-chemischen Grundlagen der Therapie der Gonorrhöe. Die Wirkung kolloider Metalle auf Gonokokkenkulturen.** (Zeitschr. f. exp. Pathol. u. Ther. 1916, 309.)

Das Wachstum von Gonokokkenaufschwemmungen, die mit Metallsolen versetzt waren, wurde untersucht. Oder letztere wurden in eine Kaninchenkonjunktiva geträufelt, die vorher mit Gonokokken infiziert worden war. Von den Solen aus der Mg-Gruppe war Mg unwirksam, Cd sehr schwach, Zn etwas besser, Hg stark wirksam. Aus den andern Gruppen fiel die starke Wirksamkeit des Cu, Au und besonders des Ag auf. Der kolloide Zustand der Metalle ist nicht prinzipiell notwendig, aber günstig wegen der besseren Verteilbarkeit.

R. E. Lg.

**Rice, F. E., Untersuchungen über die Wirkung von Erepsin.** (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 37, 1319—1333, 1915.)

Verf. gelang die Gewinnung eines ungewöhnlich wirksamen Erepsins, welches kaum noch Biuretreaktion erkennen läßt. Durch Aluminiumhydroxyd wird es vollkommen sowohl in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung adsorbiert. Durch Kaolin dagegen nur in saurer.

Durch dieses Erepsin wird Gelatine ungewöhnlich schnell hydrolysiert.

R. E. Lg.

**Riehl, Zur Tetanusbehandlung.** (Med. Klinik 11, 31—32, 1915.)

Prophylaktische Chlorkalktherapie. Größere Mengen eines Gemisches von ein Teil Chlorkalk und neun Teilen Bolus werden auf die Wundfläche aufgetragen. Es erfolgt nach kurzer Zeit Abstoßung eventuell nekrotischer Gewebstoffe, Desodorisierung und Granulationsbildung bei Verringerung der Sekretion.

R. E. Lg.

**Staudenmayer, Mastisolersatz.** (Deutsche Med. Wochenschr. 41, 1413, 1915.)

Empfehlung einer Mischung von Fichtenharz 60, Benzol 100, beides gut gemischt und mit 4 Rizinusöl versetzt.

R. E. Lg.

**Straßburger, J., Akute Darmerkrankungen im Feld und ihre Behandlung, insbesondere mit Suprarenin.** (Mediz. Klinik 11, 1147—1151, 1915.)

Die Adsorptionstherapie mit Bolus versagt, wenn man kleinere Mengen gibt. Verf. ist schließlich bis auf eine Gabe von 200 g auf einmal gestiegen. Beim Verrühren mit Wasser sollen keine trockenen Klümpchen übrig bleiben. Als Geschmackskorrigens etwas Pfefferminz oder Zucker.

Eine innerliche Gabe von Suprarenin bewirkt eine Verminderung der Schleimabsonderung im Darm.

R. E. Lg.

**Wolff, G., Der Versuch einer neuen Meningitisbehandlung mit Silberpräparaten.** (Deutsche Mediz. Wochenschr. 41, 1486—1489, 1915.)

Da die Meningokokken den Gonokokken biologisch nahestehen, versuchte Verf. auch deren Behandlung mit kolloiden Silberlösungen. Eine 0,2 prozentige Lösung von Protargol wurde in den Lumbalsack injiziert. Eine vorherige Injektion mit Tropakain beseitigte die Schmerzhaftigkeit. Ein größerer Teil des eitrigen Liquor muß vorher entfernt werden. In fünf Fällen trat Heilung ein. Jedoch wagt Verf. noch nicht, dieselbe dem kolloiden Silber allein zuzuschreiben.

R. E. Lg.

## Arbeiten technischen Inhalts.

### b) Metallurgie.

**Riedel, R., Beiträge zur Kenntnis der elektrolitischen Abscheidung des Nickels aus seinen Chloridlösungen. II. Ueber das Blättern des Nickels.** (Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 281—293, 1916.)

Die Abscheidungspotentiale des Kupfers aus Zyanidlösungen können durch Stehenlassen bzw. Aufkochen der Lösung beträchtlich erhöht werden. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß Aenderungen kleiner Mengen von Kolloidstoffen (Alterungserscheinungen) diese Erscheinungen bedingen, die Polarisation der Kathode also hier auf fortdauernd sich erneuernden Deckschichten (mechanische Passivität der Kathode) beruhen könnte.

R. E. Lg.

**Stander, H. J., Zwischenflächenspannung bei der Flotation.** (Engin. and Mining Journ. 101, 576 bis 577, 1916.)

Benutzt man die richtige Oelsorte, so kann man bei der Flotation ohne Säure auskommen. Tatsächlich arbeiten in Amerika einige der größten Werke so. — Verschiedene Oele wirken nicht nur graduell, sondern auch im Wesen verschieden. — In einem mit einer dünnen Schicht von Fichtenteer bedeckten Wasser wird die Größe der durchperlenden Luftblasen verkleinert, ihre Anzahl erhöht. So wird die gesamte Blasenoberfläche vergrößert. Ein Teil des Oels wird gelöst. Im Schaum findet sich nur wenig. Nicht die Blasen als solche ermöglichen die Flotation, sondern die Aenderung der Oberflächenspannung, welche das Oel hervorruft. D. h. die Zwischenflächenspannung zwischen einer Oel-Wasser-Lösung und den Sulfidteilchen ist größer als zwischen Wasser allein und Sulfiden. Fichtenteer sorgt dafür, daß Kolloide in den Schaum eintreten. Bei Kohlenteer ist dies dagegen nicht der Fall.

Es wird ferner die Möglichkeit erörtert, daß die Sulfidteilchen sich wie positiv geladene Kolloidteilchen verhalten, der Quarz dagegen wie negative Kolloidteilchen.

R. E. Lg.

**Taggart, A. P., u. F. E. Beach, Eine Deutung des Flotationsprozesses.** (Bull. of Amer. Min. Eng. 1916, 1373—1386.)

An den Sulfiden haften Gasblasen besser als an den Gangmineralien. Das auf den Sulfiden adsorbierte Wasser wird durch Oel verdrängt. Bei den Gangmineralien ist das Umgekehrte der Fall.

R. E. Lg.

### c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

**Bleining, A. V., Verwendung von Natriumsalzen bei der Tonreinigung und beim Gießverfahren.** (Journ. of the Franklin Inst. 180, 225—227, 1915.)

Aus eisenarmen Kaolinen setzen sich rascher die körnigen Verunreinigungen ab, wenn man dem Wasch-



wasser eine geringe Menge von Soda oder eines Gemischs von Aetznatron und Wasserglas zugibt. Die Schrumpfung beim Trocknen wird geringer. Beim Brennen tritt jedoch eine etwas größere Schrumpfung ein. R. E. Lg.

Conrad, E., **Einfluß der Feinmahlung von Massen und Glasuren.** (Keram. Rundsch. 23, 179 bis 180, 1915.)

Der Anfänger glaubt leicht, eine möglichst feine Mahlung der Rohstoffe würde die Schmelze beschleunigen, das ist aber nicht der Fall. Bei zu feiner Mahlung ist die Berührung der Teilchen eine zu geringe. R. E. Lg.

Heber, A., **Die Schwindung des Porzellans.** (Keram. Rundsch. 24, 47—48, 1916.)

Die Schwindung ist bei quarzreichen Massen am geringsten. Denn reiner Quarz dehnt sich sogar um 0,45 Proz. aus. Reiner Kaolin schwindet im Glattbrand um 44,2 Proz. R. E. Lg.

#### d) Photographie.

Formhals, R., **Beitrag zur Erklärung der Entstehung des latenten Bildes bei der Belichtung der photographischen Bromsilberplatte. II.** (Chem.-Ztg. 40, 1001, 1916.)

Neben den bekannten Bromsilberkörnern befindet sich in der Gelatineschicht noch höchst disperses AgBr. Die Teilchen sollen Molekülgröße kaum überschreiten und deshalb teilweise dissoziiert sein. Durch das Licht soll deren Dissoziation gefördert werden. Dadurch werden diese Ultramikronen der Reduktion durch den Entwickler besonders zugänglich. R. E. Lg.

#### e) Färberei.

Pfeiffer, P., u. F. Wittka, **Zur Theorie des Färbeprozesses.** (Chem.-Ztg. 40, 357, 1916.)

Versuche, eine rein chemische Theorie, insbesondere diejenige von Nietzki, daß die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser salzartiger Natur sind, zu stützen. Bei Wolle und Seide handelt es sich nicht um chemisch einheitliche Verbindungen. Deshalb sind die Versuche damit nicht einwandfrei. Es wird gezeigt, daß auch chemisch einheitliche Aminosäuren und Polypeptide mit Farbbasen und Farbsäuren Farbsalze geben.

„Diese Betrachtungen sollen keineswegs die Bedeutung kolloidchemischer Phänomene für den Färbeprozess herabsetzen. Unserer Meinung nach widerspricht die Tatsache, daß zahlreiche Farbstoffe, vor allem die substantiven Baumwollfarbstoffe, in wässriger Lösung kolloiden Charakter haben und sich zwischen der Flotte und der Faser auf Grund der allgemeinen Adsorptionsgleichung verteilen, durchaus nicht der Auffassung, daß beim Färben echte chemische Verbindungen zwischen Faser und Farbstoff entstehen.“ R. E. Lg.

Zänker, W., **Der Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen.** (Färber-Ztg. 27, 273—275, 289—293, 1916.)

In dreierlei Form ist der Schwefel in den Schwefelfarbstoffen enthalten: 1. Spuren bis wenige Prozent sind mechanisch beigemischt und mit  $\text{CS}_2$  extrahierbar. 2. 20—25 Proz. leicht oxydierbarer S, der beim Erhitzen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergeht. 3. Der Rest läßt sich erst unter vollständiger Zerstörung des Farbstoffs oxydieren. — Wahrscheinlich findet sich der S in kolloider Verteilung in den schwarzen Schwefelfarbstoffen, ähnlich wie im Ultramarin. R. E. Lg.

Zänker, W., u. E. Färber, **Die Bildung von freier Schwefelsäure aus Schwefel.** (Appretur-Ztg. 14, 1—2, 1917.)

Die Untersuchungen wurden unternommen, um endlich eine Entscheidung in der alten Streitfrage herbeizuführen, ob bei Schwefelschwarzfärbungen eine Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und damit eine Schädigung der Zellulosefaser eintreten könne. Die Vorversuche ergeben wieder den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung des freien Schwefels. Beim kolloiden Schwefel ist sie am größten. Das Sauerbleiben desselben ist nicht allein durch Adsorption, sondern gleichzeitig durch stete Neubildung bedingt. R. E. Lg.

#### f) Gerberei.

Fahrion, W., **Zur Theorie der Lederbildung.** (Collegium 1915, 332—335.)

Die Dehydratationstheorie von Sommerhoff und die Peptisationstheorie von Moeller werden zwar richtige Teile enthalten, jedoch dürfen sie auf keinen Fall verallgemeinert werden. Z. B. versagt Sommerhoff's Theorie für die Sämschgerberei vollkommen. R. E. Lg.

Schmidt, H., **Ueber die härtende Eigenschaft des Chromalauns.** (Photogr. Ind. 1915, 332.)

Die Gerbewirkung der Chromalaunlösung für photographische Gelatineschichten wird erheblich vermindert, wenn man erstere bei ihrer Bereitung erwärmt. R. E. Lg.

#### g) Kautschukchemie.

Gottlob, K., **Ueber Vulkanisationsbeschleuniger.** (Gummi-Ztg. 30, 303—308 und 326—337, 1916.)

Anschluß an die von D. Spence und Scott (Koll.-Zeitschr. 11, 28, 1912) vorgetragene rein chemische Theorie der Vulkanisation. Die Beschleunigung der Schwefelaufnahme bei weiterer Temperatursteigerung liegt innerhalb jener Grenzen, welche man nach der van't Hoff'schen Regel für rein chemische Reaktionen zu erwarten hat.

Von den Elberfelder Farbenfabriken war gefunden worden, daß Piperidin schon in ganz geringen Mengen eine starke Beschleunigung der Vulkanisation herbeiführe. Ein in dieser Beziehung noch wirksamerer Stoff ist dann von diesen unter dem Namen Vulkanit herausgebracht worden. R. E. Lg.

Schiller, J., **Eine deutsche Kautschukpflanze.** (Prometheus 27, 335—336, 1916.)

Der getrocknete Rutenlattich enthält fast 20 Proz. Kautschuk. R. E. Lg.

#### i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Freiberger, M., **Ergebnisse und Untersuchungen über Netz-, Filtrierfähigkeit und Durchlässigkeitsvermögen verschiedenartig gereinigter Baumwollwaren.** (Färber-Ztg. 27, 321—326, 1916.)

Neben dem Fett stört auch der Holzgummi die Netzbarkeit der Baumwolle. Die Fette werden durch alkalische Bäder, der Holzgummi durch Chlorieren beseitigt. Trocknung bei zu hoher Temperatur ist zu vermeiden, weil dadurch die Netzbarkeit bei halbgereinigter Ware abnimmt. R. E. Lg.

Harrison, W., **Untersuchungen über merzerisierte Baumwolle.** (Journ. of the Soc. of Dyers and Col. 31, 198—201, 1915.)



Eine Adsorptionstheorie der Merzerisierung: Unter dem Einfluß des NaOH entstehen Verbindungen, welche von der Faser adsorbiert werden. Letztere ändert sich selber hierbei, so wird ihr Dispersitätsgrad ein höherer. Deshalb kann man nicht mit der gewöhnlichen Adsorptionsformel rechnen. Die Aufweichung der Faser durch das NaOH ermöglicht es, daß sie den in ihr vorhandenen Spannungen nachgibt, also schrumpft und sich dreht. R. E. Lg.

Lindsay, W. G., **Plastische Massen aus Azetylzellulose.** (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 35, 887, 1916.)

Behandlung einer azetonlöslichen Azetylzellulose mit einem Gemisch von wasserhaltigem Methylalkohol, Benzol, Triphenylphosphat und p-Aethyltoluolsulfonamid. R. E. Lg.

Seel, E., u. A. Sander, **Ueber die Veränderungen von Gespinnstfasern mit Alkalien und Säuren und deren Folgen für die Textilindustrie.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 29 [I], 261—265, 1916.)

Zwar hat v. Allwörden's Elastikumtheorie manches für sich. Es wäre aber überreilt, wenn man ihre wegen jede alkalische Färbeweise für Wolle ohne weiteres verwerfen wollte. Mikroskopische Veränderungen, die auf Quellungen zurückzuführen sind, lassen sich nur bei der mit Alkalien behandelten Wolle, nicht aber bei Baumwolle und Leinen nachweisen; auch nicht nach einer Behandlung mit verdünnten Säuren. R. E. Lg.

Winkelmann, H., **Untersuchung und Bewertung von Putzwolle.** (Braunkohle 14, 435 bis 438, 1915.)

Dasjenige Material ist am wertvollsten, welches das höchste Aufsaugungsvermögen besitzt. Gefärbte Lumpen sind zwar billiger als die weißen, aber sie adsorbieren auch weniger. R. E. Lg.

*k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.*

Anonym, **Kann das Wasserglas als brauchbares Ersatzmittel für Leinölfirnis dienen?** (Farben-Ztg. 22, 435—437, 1917.)

Dieser Ersatz ist nur in beschränktem Maße möglich. R. E. Lg.

Anonym, **Laneps.** (Apoth.-Ztg. 31, 568, 1916.)

Das von den Elberfelder Farbenfabriken hergestellte Ersatzmittel für Adeps Lanae besteht aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Durch Zusatz geringer Mengen fester Stoffe werden diese in die Salbenform übergeführt. Wie Adeps vermag es 50 Proz. Wasser aufzunehmen. R. E. Lg.

Bodinus, **Methode zur Bestimmung des Gesamtfettes in tonhaltigen Seifen.** (Seifens.-Ztg. 44, 113, 1917.)

Die Probe wird mit HCl übersättigt, getrocknet, mit Aether die Fettsäuren extrahiert und auf Fette berechnet. R. E. Lg.

D. N., **Das Chromwischleder.** (Ledertechnische Rundsch. 7, 257—258, 1915.)

Mit einem Brei aus Mehl, Seife, Gelatine, Nigrosin, Tran und Wasser kann man dem Leder den ersten Glanz geben. Dieser wird dann erhöht durch Nachbehandlung mit einem Gemisch von Bienenwachs, Talg, Seife, Nigrosin, Gelatine und Wasser. R. E. Lg.

Donath, E., **Zur Genesis des Erdöls.** (Oest. Chem.-Ztg. 18, 171—175, 1915.)

Das Erdöl der Raibler Fischschiefer scheint in noch näherer Beziehung zu den Proteinen der Tiere zu stehen, als man bisher annahm. Namentlich scheinen bei der Bildung der stärker fluoreszierenden Erdöle feste Abbaustoffe der Proteine beteiligt gewesen zu sein. R. E. Lg.

Graefe, E., **Zur Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 29 [I], 21—25, 1916.)

Man nimmt es sehr wenig genau mit der Bezeichnung der festen Bitumina. Die Ausdrücke Asphalt, Pech, Bitumen, Goudron, selbst Teer werden wahllos bei verschiedenartigen Materialien verwandt. Teilweise rührt das daher, weil ihre analytische Unterscheidung noch so schwierig war, besonders wenn es sich um Mischungen handelte. Verf. versucht eine Erkennung der Natur- und Kunstasphalte (zu welchen letzteren namentlich die Erdölaspalte gehören) auf Grund ihrer verschiedenen Schwefelwasserstoffreaktion mit Bleipapier. Alle Naturasphalte zeigen dieselbe beim Erhitzen auf 200° sehr stark. Die Asphaltite reagieren nicht. Ganz einwandfrei scheint diese Methode allerdings auch nicht zu sein. R. E. Lg.

Parish, F., **Untersuchungen über Schmieröle.** (Petroleum 9, 228—235, 1913.)

Eine Empfehlung der Öle aus Texas. Wegen ihrer asphaltischen Grundlage geben dieselben trotz ihrer höheren Viskosität einen geringeren Widerstand in der Maschine als die dünnflüssigeren Öle mit paraffinischer Grundlage. Vergleicht man Schmiermittel mit gleicher Grundlage, so führt allerdings gewöhnlich eine Viskositätsverminderung zu einer Verminderung des Reibungsverlustes. Für zwei verschiedene Arten gilt diese Regel jedoch nicht. R. E. Lg.

Paul, L., **Verfahren zur Herstellung gemischter Harzkörper durch Einwirkung der Natronseife der Gamma-Pininsäure auf die Naphthole, Amidonaphthole und deren Sulfosäuren.** (Farben-Ztg. 22, 464—466, 1917.)

Während sich die Naphthole und Amidonaphthole beim Erwärmen mit einer zehnprozentigen Lösung der  $\gamma$ -Harznatronseife zu einer löslichen Verbindung umsetzen, werden die Lösungen von deren Sulfosäuren gefällt und zwar in verdünnter Lösung als Emulsionen, in konzentrierter als harzige Niederschläge. R. E. Lg.

*p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.*

Iljinsky, M. v., **Zur histologischen Färbung.** (Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. 31, 224—226, 1914.)

Verf. empfiehlt, Versuche anzustellen, ob zur differenzierten Färbung histologischer Gewebe kolloide Lösungen von Farbstoffen, Metallen und Metallverbindungen verwandt werden können. Die benutzten Lösungen müßten frei von Schutzkolloiden sein. [Nach den Erfahrungen des Ref. an tierischen Gewebsschnitten färbt ein Silbersol nicht genügend. Mit naszierendem Silber ist aber eine nachträgliche Verstärkung möglich. Wegen des mangelnden Diffusionsvermögens des Silbersols beschränkt sich die Anfärbung auf die äußerste Oberfläche des Schnitts. In einer gewissen Hinsicht ist dies kein Nachteil, sondern ein Vorteil. Denn selbst bei Schnitten von weniger als 10  $\mu$  ist es zuweilen wünschenswert, wenn man nur eine einzige Einstellebene bei der mikroskopischen Betrachtung hat. Wegen der großen Elektrolytempfindlichkeit des schutzkolloidf freien Silbersols müssen die Schnitte vorher gründlich ausgewaschen werden.] R. E. Lg.



## Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie.

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

**Verfahren, gelatinierende Substanzen mehr oder weniger fein zu verteilen.** Nr. 296522. 31. 10. 1914 (10. 2. 1917). Aktiengesellschaft für Chemische Industrie vorm. H. Scheidemandel, Berlin. — Nach vorliegender Erfindung sollen Kolloide, z. B. Leim, Gelatine u. dgl. Stoffe aus warmen Lösungen unmittelbar in feinverteilte Form übergeführt werden. Man läßt die Lösungen dieser Stoffe in eine Kühlflüssigkeit eintreten, welche mit den Stoffen nicht mischbar ist, wodurch die Stoffe in regelmäßige kleine kugelförmige Gebilde umgewandelt werden. Beispiel: Man zerstäubt aus einer feinen Düse eine mit Zucker gesüßte, parfümierte und gefärbte Gelatinelösung zu einem Nebel und läßt sie in gekühltes Trichloräthylen eintreten. Das gebildete Gelatinemehl wird fortwährend durch strömendes Trichloräthylen über ein Sieb geführt und dann getrocknet. Das neue Verfahren hat für die Praxis großen Wert, es läßt sich mit billigen und einfachen Vorrichtungen ausführen, liefert große Mengen pulveriger Kolloide mit geringen Kosten. Man braucht ferner die bisher zumeist in Tafeln und Blocks hergestellten Kolloide bei ihrer Verwendung nicht erst mechanisch zu zerkleinern und es vollzieht sich das Trocknen der Kolloide bzw. ihr Zurückgehen in den Flüssigkeitszustand wegen der feineren Verteilung in sehr kurzer Zeit. Das Verfahren hat besonders für Leim und Gelatine große Bedeutung. Den Patentansprüchen zufolge kennzeichnet sich das Verfahren dadurch, daß man die Lösung gelatinierender Stoffe in mit ihnen nicht mischbaren Kühlflüssigkeiten, wie Benzol, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Benzylalkohol usw. eintreten läßt und den Flüssigkeiten Öle, Fette u. dgl. fettartige Stoffe beimengt.

**Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen in mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen.** Nr. 296637. 30. 5. 1914 (15. 2. 1917). Hans Karplus, Berlin. Zusatz zum Patent Nr. 293848. — Man läßt den Stoff, welcher in den organischen Substanzen kolloid gelöst werden soll, gleichzeitig mit einer organischen Verbindung bzw. in Gegenwart dieser organischen Verbindung in einer Lösung entstehen. Die organische Verbindung muß in der als Dispersionsmittel dienenden organischen Substanz löslich, quellbar oder fein verteilbar sein. Beide, die organische Verbindung und die organische Substanz, scheiden sich gemeinsam als Niederschlag ab, welcher alsdann den kolloid zu lösenden Körper enthält, von der Flüssigkeit abgetrennt und mit den organischen Substanzen gemischt wird. Beispiel: Um eine kolloide Lösung von Kalomel in flüssigem Paraffin herzustellen, löst man 100 g Quecksilberoxydulnitrat in etwa 4 Liter Wasser und gießt in die Lösung unter Rühren folgende Lösung ein: 2 bis 10 g Natriumnaphthenat und 18 g Chlornatrium werden in etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser gelöst. Der entstehende Niederschlag ist ein inniges Gemisch aus Quecksilberchlorür und Quecksilbernaphthenat, er wird abfiltriert, gut gewaschen und bei 90 bis 100° rasch getrocknet. Nun verreibt man die trockene Masse mit dem flüssigen Paraffin. Wird eine Probe des kalomelhaltigen Paraffins in Petroleum gelöst, so entsteht eine weiße opaleszierende, in der Durchsicht gelbe homogene Lösung, in welcher das Paraffin als kolloid gelöst enthalten ist.

**Verfahren zur Herstellung von Metalladsorptionen.** Nr. 295222. 30. 4. 1914 (9. 11. 1916). Elektro-Osmose A.-G. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin. — Das Verfahren zur Herstellung von Adsorptionen von Metall an Suspensionskolloiden besteht darin, das Metall in Gegenwart eines Suspensionskolloides durch elektrische Zerstäubung in feine Verteilung zu bringen. Das Kolloid adsorbiert hierbei das Metall und bildet eine feste Adsorptionsverbindung, welche filtriert und gewaschen werden kann. Als Suspensionskolloid kann zweckmäßig Karborund, reiner Ton, fein verteilte Kohle, Kaolin, amorphe Kieselsäure u. dgl. verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung solcher Suspensioide, welche der elektroosmotischen Reinigung unterzogen werden können. Beispiel: Feine, amorphe, osmotisch gereinigte Kieselsäure wird unter Zusatz von wenig Ammoniak in Suspensions-Solzustand gebracht und in der Suspension stellt man nach der bekannten Bredig'schen Methode eine kolloide Metalllösung durch elektrische Zerstäubung her. Das kolloide Metall wird von der Kieselsäure adsorbiert. Das Verfahren kennzeichnet sich dem Patentanspruch gemäß dadurch, daß man das Metall in Wasser in Gegenwart eines anorganischen Suspensionskolloides oder von fein verteilter Kohle fein zerstäubt.

**Verfahren zur Darstellung eines harten plastischen Materials aus azetonlöslicher Azetyllulose.** Nr. 296205. 27. 11. 1910 (17. 1. 1917). Dr. A. Eichengrün, Berlin-Grünwald. Zusatz zum Patent 287745. — Zellulosetriacetate quellen und weichen in Lösungsmitteln auf und lassen sich ohne Anwendung von Druck leicht formen, hingegen verhalten sich azetonlösliche Azetyllulosen ganz anders. Uebergießt man diese Azetate z. B. mit Azeton, Eisessig, Essigäther, so bilden sich flüssige oder halbflüssige Massen. Setzt man der Azetyllulose gleichzeitig ein Kampferersatzmittel (hochsiedendes Lösungsmittel) hinzu, so halten die entstandenen teigartigen Massen infolge ihres kolloiden Zustandes die flüchtigen Lösungsmittel derart fest, daß das Trocknen sehr lange Zeit beansprucht. Es gelingt jedoch, in sehr kurzer Zeit eine völlig gleichmäßige, gelatinierter Nitrozellulose ähnliche Masse, herzustellen, welche sich mechanisch bearbeiten läßt, wenn das Gemisch aus Azetyllulose mit den Lösungsmitteln im Kneten unter Erwärmen bearbeitet wird. Durch die starke Verknetung tritt keine richtige flüssige Lösung der Einzelteilchen, sondern eine starre Lösung ein, man erhält also eine homogene, aus gequollener Azetyllulose in Kampferersatzmitteln bestehende Masse, welche leicht weiter verarbeitet werden kann. Das Patent bezieht sich dem Patentanspruch zufolge auf den Ersatz der im Verfahren nach Patent 287745 anzuwendenden, nicht lösenden Flüssigkeiten durch niedrig siedende Lösungsmittel der azetonlöslichen Azetyllulose, welche in geringer Menge angewendet werden, so daß nur durch mechanische Behandlung und Erwärmung eine starre Lösung sich ergibt.

**Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen.** Nr. 295164. 31. 3. 1914 (6. 11. 1916). Aktiebolaget Kolloid I Lukoidation, Stockholm. — Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen (Sole) aus Fetten, Ölen und organischen Stoffen. Der zu lösende Stoff wird der lösenden Wirkung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur bzw. entsprechendem Ueberdruck so lange ausgesetzt, daß nicht bloß eine Emulsion, sondern eine kolloide Lösung entsteht, welche durch schnelles Abkühlen



haltbar gemacht wird. Die Einzelbestandteile können für sich erhitzt und dann zusammengemischt werden, oder man kann das ganze Gemisch gleichzeitig auf die erforderliche Temperatur bringen. Die Temperatur soll die Schmelztemperatur des betreffenden Stoffes wesentlich überschreiten und sich im allgemeinen dessen Vergasungstemperatur nähern. Das Verfahren wird in geschlossenen Behältern unter Ueberdruck ausgeführt und das Gemisch dabei gerührt. Die gebildete kolloide Lösung muß schnell abgekühlt werden, damit sie bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur als kolloide Lösung sich hält. Beispiele: Um eine 6prozentige Harzlösung herzustellen, werden 30 Gewichtsteile Harz, 470 Gewichtsteile Wasser und ein Gewichtsteil Natriumkarbonat im Autoklaven auf 215° C (20 Atm. Druck) erhitzt und etwa eine Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten. Das fertige Kolloid zieht man dann durch eine Kühlschlange ab.

**Verfahren zur Verhütung des Ausflockens von Kalkseife in Waschbädern.** Nr. 294028. 15. 10. 1914 (2. 9. 1916). Farbenfabriken vorm. Frdr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. — Bei Zusatz von Seifenlösung zu mit hartem Wasser bereitetem Waschbad fällt das Kalksalz die Seife aus. Es tritt ein Verlust an Seife ein und die Kalkseife setzt sich auf der Ware ab. Dieser Uebelstand läßt sich, wie beobachtet wurde, durch Zusatz eines wasserlöslichen Kolloids, z. B. Bier, Eiweiß, Pflanzenleim, Sulfita blauge usw. abhelfen. Beispiel: Einem aus hartem Wasser bestehenden Waschbad wird eine Leimlösung zugesetzt, so daß sich im Liter 0,2 bis 1 g Leim befindet. Setzt man nun die Seifenlösung hinzu, so entsteht keine Fällung von Kalkseife, sondern man erhält ein Seifenbad, in dem die Seife gelöst bleibt. Patentanspruch: Verfahren zur Verhütung des Ausflockens von Kalkseife in Waschbädern, dadurch gekennzeichnet, daß man den Bädern neben der Seife ein im Wasser lösliches Kolloid zusetzt.

**Verfahren zur teilweisen Ausscheidung des in vulkanisierten Kautschukabfällen enthaltenen gebundenen Schwefels.** Nr. 293496. 7. 11. 1912. (7. 8. 1916). Dr. W. Esch, Hamburg. — Nach vorliegendem Verfahren wird der in Krümelform gebrachte Kautschukabfall durch Auskochen mit Alkalilauge vom freien Schwefel befreit, die Lauge abfiltriert, die feuchten Krümel werden durch Kochen in Phenolen oder Kresolen gelöst und Natronlauge zugesetzt. Es entsteht eine gleichförmige Emulsion. In die filtrierte Emulsion gibt man Metallspäne, welche mit Natronlauge Wasserstoffgas entwickeln und erhitzt bis zum Aufhören starker Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es entstehen niedriger polymerisierte Kohlenwasserstoffe wie normaler Handelskautschuk, welche als teilweise entschwefelte und depolymerisierte Kautschukmasse angesprochen werden können. In die Emulsion des Kautschuksdepolymerisats leitet man Kohlensäure ein. Es sondert sich eine phenolhaltige und eine wässrige Schicht ab. Die phenolhaltige Schicht wird mit Alkohol oder besser mit Wasserdampf unter vermindertem Druck behandelt, die erhaltene Kautschukdepolymerisationspaste getrocknet und mit Natriummetall polymerisiert. Das durch Erwärmen gefestigte Natriumkautschukgemisch wird gewaschen. Der Rückstand ähnelt ge-

waschenem Rohkautschukfell und ist nach dem Trocknen zur Herstellung von Kautschukwaren verwendbar. Nach dem Patentanspruch wird der mittelst Alkalilösung wie bekannt vom freien Schwefel befreite und z. B. durch Phenole gelöste Kautschukabfall in eine alkalische Emulsion übergeführt, welche man filtriert und mit Metallen erhitzt. Das schwefelarme Kautschukmaterial wird abgeschieden, getrocknet und mit Natriummetall behandelt.

## Neue Patente.

### 1. Anmeldungen.

- 12o. 14. S. 41345. Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg. **Verfahren zur Herstellung von kolloidaler Graphitsäure.** 10. 2. 14. (8. 2. 17.)
- 30h. 2. T. 19621. Dr. Isidor Traube, Charlottenburg, am Lützow 13a. **Verfahren zur Erhöhung der Dispersität von Alkaloiden und Glikosiden.** 2. 4. 14. (2. 4. 17.)
- 8i. 5. C. 26151 Dr. Georg Bethmann, Frankfurt a. M., Taunusstr. 25. **Verfahren zur Herstellung von seifenartigen Massen.** 5. 6. 16 (19. 4. 17.)
- 12p. 16. K. 61352. Dr. Kurt Kottmann, Bern, Schweiz; Vertr.: A. Loll, Pat.-Anw., Berlin SW. 48. **Verfahren zur Darstellung von Schwermetallverbindungen von Eiweißstoffen oder deren Abbauprodukten.** 27. 10. 15. (19. 4. 17.)
- 12q. 1. B. 80854 Dr. Carl Baumann, Paulusstr. 45, u. Dr. Johann Großfeld, Heil. Geiststr. 9, Recklinghausen. **Verfahren zur Gewinnung von Lexitin aus tierischen Rohstoffen.** 6. 1. 16 (19. 4. 17.)
- 12d. 1. G. 44470. Albert Gerlach, Nordhausen, Wallrothstr. 2. **Vorrichtung zur Ausscheidung der festen Teile aus einer Emulsion.** 30. 9. 16 (7. 5. 17.)

### 2. Erteilungen.

- 57b. 8. 297708. Dr. W. Scheffer, Berlin-Wilmersdorf, Rüdesheimerpl. 11. **Verfahren zur Herstellung photographischer Emulsionen.** 17. 3. 16. Sch. 49744. (2. 4. 17.)
- 12d. 1. 298283. Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin. **Verfahren zum Trennen fein verteilter Substanzen von groben oder fremden Beimischungen.** 16. 5. 14. E. 20481. (7. 5. 17.)
- 12o. 14. 298605. Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg. **Verfahren zur Herstellung von kolloider Graphitsäure.** 11. 2. 4. S. 41345. (14. 5. 17.)
- 22i. 7. 298366. Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin. **Verfahren, um gelatinierende Kolloide aus dem flüssigen Zustande in fein verteilte feste Form überzuführen;** Zus. z. Pat. 296522. 11. 2. 15. S. 43542. (7. 5. 14.)
- 31b. 2. 298190. Henry Pierre Charles Georges Debaugé, Paris; Vertr.: Gronert & Zimmermann, Pat.-Anwälte, Berlin SW. 61. **Verfahren zur Reinigung von Kautschuk und anderen Kolloiden;** Zus. z. Pat. 244712. 8. 4. 15. D. 31686. Frankreich 9. 4. 14. (30. 4. 17.)

## Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift resp. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

### A. Kolloid-Zeitschrift:

- L. Paul: Ueber die kolloide Natur des Kolophonlums.
- M. v. Smolouchowski: Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.
- E. Stern: Die Industrie der vegetabilischen Leime im Kriege.
- R. Haller: Die Färberei und verwandte Zweige der Textilindustrie im Jahre 1916.
- R. Lucas: Ueber das kapillaranalytische Verhalten von Filtrierpapieren.
- J. T. Groll: Periodische Erscheinungen bei Fermenten als Folge ihrer kolloiden Beschaffenheit.

### B. Kolloidchemische Beihefte:

Mitteilung aus dem Staatl. Kautschuk-Prüfungsamt Delft.

# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 18. --

Bei dem herrschenden Papiermangel (vom 1. Oktober 1917 an darf nur noch 55 Prozent der im Jahre 1916 verwendeten Menge verbraucht werden) und den ins Maßlose steigenden Preiserhöhungen für Druck, Papier und Klischees sehen sich Verlag und Herausgeber in der Zwangslage, entweder das Erscheinen der „Kolloid-Zeitschrift“ vorläufig einzustellen, oder aber eine Einschränkung ihres Umfanges vorzunehmen. Der letztere Ausweg erscheint als der zweckmäßigere und ist auch von der Mehrzahl wissenschaftlicher und technischer Zeitschriften schon lange und in erheblichem Ausmaße eingeschlagen worden. Der Umfang der „Kolloid-Zeitschrift“ soll daher zukünftig entsprechend eingeschränkt werden. Eine genauere Festlegung dieser Beschränkung erfolgt darum nicht, um auch in Zukunft dem wechselnd starken Eingang der Manuskripte und ihrer verschiedenen Eiligkeit Rechnung tragen zu können. Bei Rückkehr zu normalen Zeiten soll auch der frühere Umfang nach Möglichkeit wieder angestrebt und hergestellt werden.

Bei dieser Beschränkung können die Unterzeichneten ein ungestörtes Weitererscheinen der „Kolloid-Zeitschrift“ aller Voraussicht nach in Aussicht stellen.

Der Herausgeber:  
Wolfgang Ostwald.

Der Verlag:  
Theodor Steinkopff.

Am 5. September starb in Krakau, erst 45 Jahre alt, unerwartet

## Prof. Dr. M. v. Smoluchowski.

Die allgemeine und theoretische Physik disperser Systeme verdankt ihm grundlegende Förderungen. Sein Name bleibt untrennbar verknüpft mit der neueren, so überaus fruchtbaren Theorie der Brown'schen Bewegung. Um so schwerer ist dieser Verlust für die Kolloidwissenschaft, als gerade die letzten Arbeiten dieses tief sinnigen Forschers sich immer mehr auch auf speziellere Probleme der Kolloidchemie erstreckten.

Mit schmerzlicher Genugtuung kann die Schriftleitung den Lesern der „Kolloid-Zeitschrift“ und der wissenschaftlichen Welt in der nachfolgenden Abhandlung die letzte wissenschaftliche Arbeit vorlegen, die dieser Forscher vor seinem Tode vollendet hat.



# Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

Von M. v. Smoluchowski † (Krakau).

(Eingegangen am 17. Juli 1917.)

## I.

Im Nachstehenden soll auf Anregung der geehrten Schriftleitung ein Ueberblick über eine mathematische Theorie der Koagulation gegeben werden, welche ich im Anschluß an gewisse, weiterhin zu besprechende Untersuchungen Zsigmondy's ausgearbeitet habe<sup>1)</sup>. Die zahlreichen bisherigen Experimental-Untersuchungen über Koagulationskinetik haben zwar viel interessantes Versuchsmaterial zutage gefördert, doch ist es trotz aller Bemühungen nicht recht gelungen, in demselben allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche den Koagulationsverlauf rein phänomenologisch nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Reaktionskinetik darstellen und über die Art des eigentlichen Mechanismus der Koagulation Aufschluß geben würden.

Dies rührt vor allem von zwei Umständen her, die man bisher zu wenig beachtet zu haben scheint:

1. Der Koagulationsverlauf läßt sich gar nicht mittelst einer einzigen Variablen (z. B. Zahl der Kolloidteilchen) darstellen, indem im allgemeinen alle möglichen Größenkategorien von Kolloidteilchen und von koagulierten Aggregaten gleichzeitig vorhanden sind und der Koagulationsvorgang auf deren kombinierter Wechselwirkung beruht. Vergleichbare Resultate sind also nur für solche Lösungen zu erwarten, welche anfänglich ganz analoge Dispersitätszusammensetzung aufweisen, und einfache Gesetzmäßigkeiten dürften sich nur dann zu erkennen geben, wenn die Ausgangslösung ganz homogen ist.

2. Es gibt gar kein eindeutiges „Maß der Koagulation“, indem sämtliche Größen, die man hierfür anzusehen pflegt (z. B. Zähigkeit, Tyndall-Effekt, Menge des abscheidbaren Koagulum), in teilweise sehr verwickelter Weise von den Anzahlen, der Größe, Gestalt der verschiedenen Kolloidteilchen und Aggregate abhängen. Man kann ebensowenig erwarten, für jene Größen allgemeine kinetische Gesetze zu finden, wie z. B. für die zeitliche Aenderung des Dampfdruckes oder der Zähigkeit eines Gemisches mehrerer gegenseitig reagierender Substanzen. Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen

in letzterem Falle nur für die zeitlichen Aenderungen der Molekülzahlen. Ebenso sind bei der Koagulation nur für die zeitlichen Aenderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen relativ einfache Gesetze zu erhoffen, nicht aber für die von denselben abhängenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des gesamten Systems.

Direkt theoretisch verwertbar wäre somit von dem bisherigen Versuchsmaterial nur jenes, welches durch die von R. Zsigmondy an Goldlösungen ausgebildete und in letzterer Zeit noch vervollkommnete Methode der Teilchenzählungen gewonnen wurde, was angesichts der Schwierigkeit und beschränkten Anwendbarkeit derselben eine empfindliche Einschränkung zu bedeuten scheint. Doch wird sich späterhin zeigen, daß auch die indirekten, in der Anwendung so bequemen Methoden der Viskositätsmessung u. dergl. eine wichtige Rolle spielen können, wenn man nur bei der Deutung ihrer Resultate die obigen Gesichtspunkte gebührend im Auge hält.

Die im folgenden darzustellende Theorie bezieht sich auf den theoretisch einfachsten Fall: wo man es mit einer ursprünglich aus ganz gleichartigen Teilchen bestehenden Lösung zu tun hat. Sie ist nicht aus einer Zusammenfassung empirischen Beobachtungsmaterials hervorgegangen, sondern aus mathematischen Ueberlegungen betreffs des Mechanismus der Koagulation, welche ich in näherer Ausführung einer mir von Zsigmondy brieflich vorgeschlagenen Vorstellungsweise auf theoretischem Wege entwickelt habe.

Daß die Teilchen einer stabilen kolloiden Lösung nicht koagulieren, rührt offenbar von gewissen Abstoßungskräften her, welche bei gegenseitiger unmittelbarer Annäherung derselben merklich werden und mit einer Schutzwirkung ihrer elektrischen Doppelschichten zusammenzuhängen scheinen. Die Existenz dieser zuerst von The Svedberg und A. Westgren vermuteten Abstoßungskräfte ist insbesondere durch die Arbeiten von J. Perrin und R. Costantin an Gummigutt-Emulsionen<sup>2)</sup> bewiesen, und ist speziell in jenen Versuchen eine Wirkungssphäre von der Größe des 1,7fachen Teilchendurchmessers ( $60\mu\mu$ ) festgestellt worden.

<sup>1)</sup> M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. 17, 557, 585 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129 (1917); R. Zsigmondy, Gött. Nachr. 1917, 1.

<sup>2)</sup> J. Perrin, Compt. rend. 158, 1168 (1914); R. Costantin, Compt. rend. 158, 1171, 1341 (1914).

Wird nun die Lösung mit immer größeren Elektrolytmengen versetzt, so verringert sich das Doppelschicht-Potential. Bei einem bestimmten Gehalt (Schwellenwert) wird die Stabilitätsgrenze überschritten und nun tritt eine Koagulationstendenz auf, welche rasch wächst, wenn der Elektrolytgehalt größer wird. Das heißt, daß die Schutzwirkung der Doppelschichtladung durch den Elektrolyten teilweise aufgehoben wird oder kurz gesagt: daß die Abstoßung einer Anziehungswirkung Platz macht.

Bei größeren Konzentrationen treten bekanntlich unter Umständen auch Umladungen der Doppelschicht ein. Ganz allgemein gibt es aber nach Zsigmondy ein relativ ausgedehntes Konzentrationsgebiet — in der Umgebung des isoelektrischen Punktes — welchem ein Maximalwert der Koagulationsgeschwindigkeit entspricht.

So beobachtete z. B. Zsigmondy den Zeitpunkt  $t$ , wo in einer ursprünglich hochroten Goldlösung nach Zusatz von NaCl-Lösung ein durch violettrote Färbung charakterisierter Koagulationszustand eintrat, und fand hierbei folgende zusammengehörige Werte:

NaCl	0,5	1,0	2,0	5	7,5	10	15	20	30	50 ccm
$t$	150	12	7,2	7	6,5	7	6	6,7	7,5	7 Sek.

Ebenso instruktiv sind folgende, in einem anderen Falle, bei Benutzung von  $\text{SrCl}_2$ -Lösung, erhaltenen Zahlen:

$\text{SrCl}_2$	0,1	0,166	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0 ccm
$t$	77	10	4,5	2,5	2,5	2,5	2,25 Sek.

Bei Goldlösungen bewirken also alle möglichen Elektrolytkonzentrationen, von gewissen Werten aufwärts, immer einen und denselben „raschen“ Koagulationsverlauf. Sehr wichtig ist auch die von Zsigmondy und Reitschötter erwiesene Tatsache<sup>3)</sup>, daß diese Maximalwerte der Koagulationsgeschwindigkeit sich als unabhängig von der Art des angewendeten Elektrolyten erweisen.

Diese Tatsachen bilden die Begründung der Zsigmondy'schen Auffassungsweise, derzufolge das weiterhin kurz als „rasche Koagulation“ zu bezeichnende Maximum der Koagulationsgeschwindigkeit einer vollständigen Entladung der Doppelschicht entspricht und davon herrührt, daß hierbei die Anziehungssphären der Teilchen am stärksten ausgebildet sind. Diese Auffassungsweise führt naturgemäß dazu, folgendes Schema der „raschen Koagulation“ zu entwerfen:

Wir denken uns, von dem Zeitpunkt an, wo der Elektrolyt zugesetzt wurde, ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius  $R$  umgeben, innerhalb deren eine so heftige Anziehung herrscht, daß ein jedes andere derartige Teilchen darin festgehalten wird und eine unlösliche Verbindung mit dem ersteren eingetrit, sobald sein Mittelpunkt in jene Sphäre hineingerät. Im ersten Moment ist die Anzahl der Paare von Teilchen, deren Mittelpunkte zufällig gerade eine kleinere Entfernung voneinander besitzen als  $R$ , nur verschwindend klein, aber die Brown'sche Bewegung bringt die Teilchen im Laufe der Zeit in alle möglichen Konstellationen, also auch in jene, welche ein Aneinanderhaften derselben verursachen, und so kommt infolge Brown'scher Bewegung und der Existenz der Anziehungssphären eine irreversible fortschreitende Koagulation zustande. Wichtig ist dabei der Umstand, daß, wie The Svedberg seinerzeit nachgewiesen hat<sup>4)</sup>, die Intensität der Brown'schen Bewegung durch den Elektrolytzusatz direkt nicht merklich beeinflusst wird, sondern erst sekundär, infolge der Bildung größerer Aggregate, eine Aenderung erleidet.

Diese Auffassungsweise des Koagulationsvorganges ist eigentlich nur als eine sehr wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen anzusehen, welche den Vorteil bietet, daß sie eine mathematische Formulierung der Koagulationskinetik ermöglicht, während sie die weiteren Fragen nach der Art der Anziehungskräfte, der Struktur der Doppelschichte, nach dem Zusammenhang derselben mit Natur und Zahl der Ionen usw. einstweilen ganz unberührt läßt und deren exakte Lösung späteren Untersuchungen vorbehält. Eine gewisse Idealisierung besteht wohl in der Annahme einer scharfen Abgrenzung der Wirkungssphäre und der unbedingten Wirksamkeit derselben, während in Wirklichkeit allmähliche Uebergänge stattfinden, doch dürfte jene vereinfachende Annahme hier gewiß ebenso berechtigt sein, wie wenn in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien die Rede ist.

Das in Rede stehende mathematische Problem läßt sich nun folgendermaßen formulieren. Zur Zeit  $t = 0$  bestehe die Lösung nur aus gleichartigen Primärteilchen, deren Anzahl pro Volumeinheit  $v_0$  betrage, deren Wirkungsradius  $R$  sei und deren Brown'sche Beweglichkeit<sup>5)</sup>

<sup>4)</sup> The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (1912), 105.

<sup>5)</sup> Definiert durch die bekannte Formel für das mittlere Verschiebungssquadrat:  $\Delta x^2 = 2Dt$

<sup>3)</sup> Siehe R. Zsigmondy, loc. cit.



durch eine Geschwindigkeitskonstante  $D$  charakterisiert sei; gesucht werden die Anzahlen  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4 \dots$  der zur Zeit  $t$  noch unverketteten Primärteilchen, sowie der in jenem Zeitpunkt bestehenden zweifachen, dreifachen, vierfachen usw. Teilchen.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun schon durch eine ganz einfache Dimensionsbetrachtung ableiten. Von den obigen drei Größen  $\nu_0, R, D$ , welche den ganzen Prozeß eindeutig bestimmen müssen, ist nämlich bloß  $D$  vom Zeitmaßstab abhängig und zwar hat es die Dimension eines Diffusionskoeffizienten ( $l^2 t^{-1}$ ). Da nun der wirkliche Koagulationsverlauf nicht vom Zeitmaßstab abhängen kann, folgt notwendigerweise, daß die Teilchenzahlen  $\nu$  bloß Funktionen des Produktes  $(Dt)$  sein müssen. Es wird somit die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderliche Zeit — bei gegebenen Werten des  $\nu_0$  und  $R$  — dem Werte des  $D$  umgekehrt proportional sein. Da nun nach A. Einstein für kugelförmige Teilchen gilt:

$$D = \frac{H \Theta}{N} \frac{1}{6 \pi \mu r}, \quad (1)$$

wo  $\mu$  den Zähigkeitskoeffizienten,  $r$  den Teilchenradius bedeutet, so muß die Koagulationszeit bei Aenderung der Temperatur nach Maßgabe des Verhältnisses  $\frac{\mu}{\Theta}$ , also angenähert proportional der Zähigkeit des Mediums variieren<sup>6)</sup>. Zsigmondy fand dies Ergebnis in einigen vorläufigen Versuchen annähernd bestätigt.

Was nun die Ableitung der Gleichungen der Koagulationskinetik anbelangt, so wollen wir hier nur den Gedankengang kurz skizzieren, ohne in Einzelheiten einzugehen. Vorerst betrachten wir einen vereinfachten Idealfall, indem wir uns eines der Teilchen — sozusagen als Kondensationskern — ruhend vorstellen, und überlegen, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ihm eins der übrigen, die Brown'sche Bewegung ausführenden Teilchen im Zeitraum von  $t$  bis  $t + dt$  soweit nähern dürfte, daß sein Mittelpunkt in die Wirkungssphäre  $R$  des hervorgehobenen Teilchens eintritt und daß es infolgedessen daran haften bleibt.

Es läßt sich leicht nachweisen, daß die Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen einer kolloiden Lösung als Gesamtergebnis jene Erscheinung ergeben, welche man sonst

Diffusion zu nennen pflegt, wobei  $D$  dem bekannten Diffusionskoeffizienten entspricht. Das eben erwähnte Problem läßt sich infolgedessen in mathematischer Hinsicht auf die Berechnung einer Substanz zurückführen, welche anfangs im ganzen Raume gleichmäßig verteilt, vom Zeitpunkte  $t = 0$  angefangen an eine Kugeloberfläche  $R$  herandiffundiert und von dieser so rasch weggesogen wird, daß an der Fläche  $R$  immer die Konzentration Null herrscht. Vorausgesetzt, daß die ursprüngliche räumliche Konzentration jener Substanz mit  $c$  bezeichnet werde, ergibt sich für die im Zeitraum  $t \dots t + dt$  an die Kugel  $R$  andiffundierende Menge der Ausdruck:

$$J dt = 4 \pi D R c \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right] dt,$$

in welchem wir zur Vereinfachung das Wurzelglied vernachlässigen wollen, indem wir Zeiträume in Betracht ziehen, die erheblich länger sind, als der Wert  $\frac{R^2}{D}$  (welcher z. B. in den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's nur  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Sekunden betrug).

Dem entsprechend setzen wir die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses, anfangs irgendwo im Raume  $V$  gleich wahrscheinlich vorhandenes Teilchen sich im Zeitraume  $t \dots t + dt$  an die Kugel  $R$  anlagere:

$$W_t = \frac{4 \pi D R}{V} dt.$$

Nun ist aber zu berücksichtigen, daß das hervorgehobene Teilchen  $R$  selber nicht unbeweglich ist, sondern gleichfalls seine Brown'schen Bewegungen ausführt, und zwar läßt sich mathematisch beweisen, daß die Relativbewegung zweier Teilchen, welche für sich Brown'sche Bewegungen nach Maßgabe der Beweglichkeitskonstanten  $D_1, D_2$  ausführen, wieder eine Brown'sche Bewegung ist und zwar eine solche, welche durch die Beweglichkeitskonstante  $D_1 + D_2$  charakterisiert ist. Dieser Umstand erfordert also im obigen Falle eine Verdoppelung des Koeffizienten  $D$ .

Wenn man nun zu dem Fall übergeht, daß ein jedes Teilchen in gleicher Weise als Anlagerungskern wirken kann, so findet man leicht für die Abnahme der Anzahl  $\nu_1$  der einfachen Primärteilchen die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\nu_1} \frac{d \nu_1}{dt} = - 8 \pi D R \nu_1, \quad (2)$$

<sup>6)</sup> Vorausgesetzt, daß, in Uebereinstimmung mit später zu besprechenden experimentellen Ergebnissen,  $R$  von der Temperatur merklich unabhängig ist.

welche die Gestalt einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung besitzt und dementsprechend das Integral ergibt:

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + 8 \pi D R v_0 t}.$$

Dabei ist aber soweit nur die Vereinigung von einfachen zu Doppelteilchen in Betracht gezogen, während in Wirklichkeit auch die Bildung mehrfacher Teilchen zu berücksichtigen ist. Die Anzahl der Primärteilchen  $v_1$  nimmt auch durch die Zusammenstöße mit solchen zwei-, dreifachen Teilchen ab, deren Anzahlen pro Volumeinheit mit  $v_2, v_3 \dots$  usw. bezeichnet werden mögen. Die Wirkung derartiger Zusammenstöße läßt sich leider nicht streng berechnen, indem das Anziehungsgebiet mehrfacher Teilchen nicht kugelförmig sein dürfte, somit die vorige Rechnung nicht genau anwendbar ist. Doch kann man zeigen, daß analoge Beziehungen wie (2) den Einfluß der verschiedenen Kategorien mehrfacher Teilchen angenähert wiedergeben, so daß sich die Gesamtabnahme der Zahl der Primärteilchen durch eine Gleichung darstellen läßt:

$$\frac{1}{8 \pi D R} \frac{1}{v_1} \frac{dv_1}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3 \dots \quad (3)$$

In ähnlicher Weise erhält man die Reaktionsgleichungen für die verschiedenen Kategorien der mehrfachen Teilchen, und das ganze, scheinbar recht komplizierte System dieser Differentialgleichungen läßt sich überraschenderweise ganz leicht integrieren. So ergibt sich für die Anzahl der Primärteilchen die theoretische Gleichung:

$$v_1 = \frac{v_0}{[1 + \beta t]^2}, \quad (4)$$

wo  $\beta$  zur Abkürzung für  $\beta = 4 \pi D R v_0$  gesetzt ist, und analog erhält man für die Zahl der Doppelteilchen:

$$v_2 = v_0 \frac{\beta t}{[1 + \beta t]^3} \quad (5)$$

und allgemein für die Zahl der  $k$ -fachen Teilchen:

$$v_k = v_0 \frac{(\beta t)^{k-1}}{[1 + \beta t]^{k+1}}, \quad (6)$$

während die Gesamtzahl aller Teilchen gemäß der Formel abnimmt:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \beta t} \quad (7)$$

Drücken wir also die relativen Teilchenzahlen  $\frac{v_1}{v_0}, \frac{v_2}{v_0}$  usw. als Funktionen der Zeit aus und zwar so, daß letztere im Maßstab eines Zeitabschnittes  $T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4 \pi D R v_0}$  aufgetragen

wird, welchen wir kurz „Koagulationszeit“ nennen wollen, so erhalten wir die in Fig. 1 dargestellten reduzierten Koagulationskurven, welche von allen individuellen Bestimmungsstücken, wie Konzentration der Lösung, Art und Größe der Teilchen, Temperatur usw. unabhängig sein sollten, falls es sich nur um kugelförmige Teilchen handelt. Letztere Größen beeinflussen alle nur den Maßstab des Zeitparameters  $T$ . Die Kurven zeigen anschaulich, wie die Zahl der Primärteilchen fortwährend abnimmt, während die Zahl jeder Kategorie von mehrfachen Teilchen von Null an bis zu einem Maximalwert wächst und dann allmählich wieder gegen Null zu abnimmt.

## II.

Den ersten Prüfstein für die obige Theorie bildeten Messungen von R. Zsigmondy an koagulierenden Goldhydrosolen, durch welche, wie gesagt, überhaupt die ganze theoretische Untersuchung angeregt worden war. Sie unterschieden sich von früheren Untersuchungen

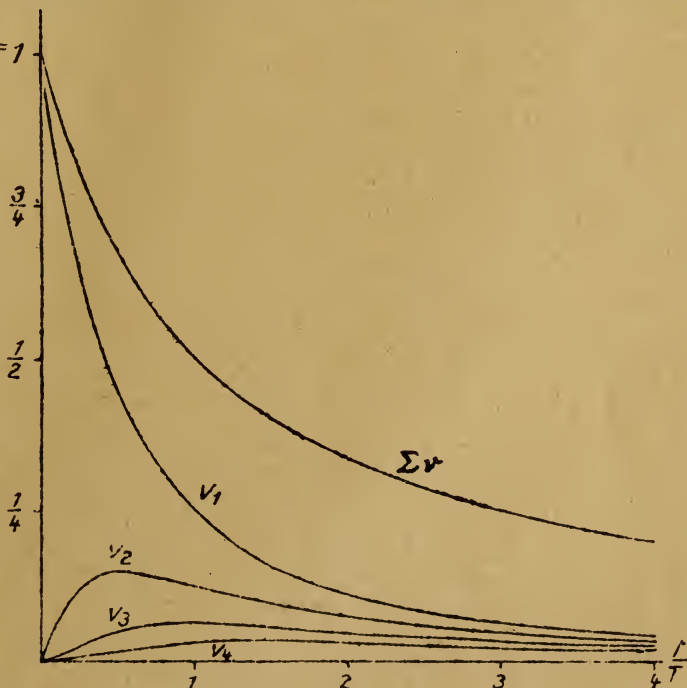


Fig. 1



Reißig's und Galecki's, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation ebenfalls mittelst Teilchenzählung verfolgt wurde, hauptsächlich dadurch, daß durch die Herstellungsart der Goldlösungen eine besondere Gleichkörnigkeit derselben erzielt wurde und daß sie durch relativ großen Elektrolytzusatz (NaCl) zum Koagulieren gebracht wurden. Da infolgedessen diese „rasche“ Koagulation tatsächlich sehr schnell vor sich ging, wurde ein Kunstgriff angewendet, indem der Koagulationsprozeß nach der beabsichtigten Zeitspanne durch Vermischung mit einem kräftigen Schutzkolloid (Gummilösung) unterbrochen wurde, worauf sich die Auszählung der Teilchen mittelst des Spaltultramikroskops ausführen ließ.

Im folgenden sind für die drei von Zsigmondy angegebenen Versuchsreihen (welche derselbe allerdings nur als vorläufige Ergebnisse bezeichnet) die Zeiten  $t$ , die beobachteten Zahlen der Primärteilchen  $\nu_1$  (in relativem Maß), die daraus mit Hilfe der Formel (4) folgenden Werte des Koeffizienten  $\beta$  und die mit Hilfe des Mittelwertes von  $\beta$  und derselben Formel rückberechneten Werte der  $\nu_1$  angeführt, nebst den jede Lösung charakterisierenden Daten  $\nu_0$ ,  $r$ .

#### Versuch D.

$$\nu_0 = 0,80 \cdot 10^{10}; r = 13,4 \mu\mu.$$

t	$\nu_1$	$\beta$	$\nu_1$ ber.
0	1,93	—	1,93
2	1,42	(0,083)	1,71
10	1,17	0,0286	1,14
20	0,75	0,0302	0,76
30	0,52	0,0309	0,53

$$\text{Mittel: } \beta = 0,0299; \frac{R}{r} = 1,40.$$

#### Versuch E.

$$\nu_0 = 0,552 \cdot 10^{10}; r = 24,2 \mu\mu$$

t	$\nu_1$	$\beta$	$\nu_1$ ber.
0	1,97	—	1,97
2	1,35	(0,105)	1,65
5	1,19	(0,058)	1,31
10	0,89	0,0490	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

$$\text{Mittel: } \beta = 0,0456; \frac{R}{r} = 3,12.$$

Das Resultat der Vergleichung ist also durchaus befriedigend, indem die  $\beta$ -Werte merklich konstant bleiben und die berechneten  $\nu_1$  mit

den beobachteten ganz gut übereinstimmen, wenn man von den Beobachtungen <sup>7)</sup> für zwei bis fünf Sekunden, sowie von jenen, welche Zsigmondy von vornherein als fraglich bezeichnet hat, absieht. Daß bei den ganz kurzen Zeiten derartige Abweichungen auftreten, läßt sich wohl leicht daraus erklären, daß die Vermischung mit dem Schutzkolloid und das Eintreten der Wirkung desselben eine gewisse Zeit erfordert.

#### Versuch F.

$$\nu_0 = 0,27 \cdot 10^{10}; r = 24,2 \mu\mu.$$

t	$\nu_1$	$\beta$	$\nu_1$ ber.
0	1,97	—	1,97
3	1,56	(0,040)	1,76
20	1,02	0,0195	1,04
40	0,66	0,0183	0,64
40	0,76 (?)	(0,0153)	0,64
60	0,44	0,0187	0,44
80	0,49 (?)	(0,0126)	0,31

$$\text{Mittel: } \beta = 0,0188; \frac{R}{r} = 2,63.$$

Wichtig ist das zahlenmäßige Ergebnis für das Verhältnis des Wirkungs- zum Teilchenradius  $\frac{R}{r}$ , welches sich aus dem  $\beta$ -Wert ( $\beta = 4\pi DR\nu_0$ ) unter Zuhilfenahme der Formel (1) berechnen läßt. Wäre  $\frac{R}{r} = 2$ , so würde dies bedeuten, daß die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Tatsächlich sind die aus den Versuchen folgenden  $\frac{R}{r}$ -Werte von dieser Größenordnung und beweisen, daß die Koagulation nicht durch Fernwirkungen, nach Art elektrostatischer Kräfte, sondern durch Nahwirkungen verursacht wird, welche erst bei völliger Annäherung merklich werden. Der allzu kleine Wert der ersten Messungsreihe läßt sich nach Zsigmondy auf gewisse Unvollkommenheiten der bei diesem orientierenden Versuch gebrauchten Anordnung zurückführen.

Weiteres schönes Versuchsmaterial haben auf Anregung Zsigmondy's A. Westgren und J. Reitstötter geliefert, indem sie anstatt der Anzahl der Primärteilchen  $\nu_1$  die viel leichter zu ermittelnde Gesamtzahl  $\Sigma \nu$  der Teilchen bestimmten und auch bei der Zählmethode gewisse von Westgren früher ausgearbeitete Abänderungen anwendeten, worüber dieselben in einer demnächst erscheinenden Arbeit näher

<sup>7)</sup> Dieselben wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

berichten werden. Als Beispiel sei hier eine derartige Versuchsreihe<sup>9)</sup> angeführt, welche sich auf Goldteilchen mit einem Radius  $96 \mu\mu$  und einer Anfangszahl  $\nu_0 = 522 \cdot 10^8$  bezieht:

t =	0	60	120	180	300	420	600	900	Sek.
$\Sigma \nu \cdot 10^8$	= 5,22	4,35	3,63	3,38	2,75	2,31	1,95	1,48	
$\frac{R}{r}$	=	2,56	2,81	2,33	2,32	2,31	2,16	2,19	
$\Sigma \nu$ ber.	5,22	4,40	3,81	3,36	2,71	2,27	1,83	1,38	

Auch hier ergibt sich also nicht nur eine treffliche Uebereinstimmung mit der theoretischen Formel (7), sondern, wie die aus derselben und (1) berechneten  $\frac{R}{r}$ -Werte zeigen, ein ganz ähnliches Resultat bezüglich der Größe der Wirkungssphäre wie früher, trotz aller Unterschiede des Materials und der Versuchsanordnung. Diese beiden Experimentaluntersuchungen kann man also wohl als gewichtige Beweise für unsere Koagulationstheorie betrachten.

### III.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich, wie nochmals hervorgehoben sei, auf den Grenzfall der „raschen“, durch maximale Reaktionsgeschwindigkeit charakterisierten Koagulation. Doch scheint mir, daß dieselbe Theorie sich auch auf die langsame Koagulation ausdehnen läßt, wie solche bei teilweiser Entladung der Doppelschicht infolge geringen Elektrolytzusatzes eintritt, und zwar am einfachsten, indem die naheliegende Annahme eingeführt wird, daß in diesem Falle ein Zusammentreffen zweier Teilchen nicht mit Sicherheit, sondern nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Vereinigung derselben führt.

Bezeichnet  $\epsilon$  diesen Wahrscheinlichkeitsbruch, so bleiben offenbar alle früheren Formeln (4, 5, 6, 7) auch für diesen Fall gültig, falls man nur in denselben den Wert  $\beta$  ersetzt durch:

$$\beta' = \frac{1}{T} = 8 \pi r D \epsilon \nu_0 = \frac{4}{3} \frac{H \Theta}{N} \frac{\epsilon}{\mu} \nu_0.$$

Es würden sich also die bei verschiedener Konzentration und bei verschiedenem Elektrolytzusatz erhaltenen Koagulationskurven alle mit den Kurven der Fig. 1 durch entsprechende Wahl des Zeitmaßstabes zur Deckung bringen lassen. Mit anderen Worten: die Kurven müßten untereinander affin sein, und der Zeitmaßstab müßte im umgekehrten Verhältnis zur Konzen-

tration  $\nu_0$  und zum Wirksamkeitskoeffizienten stehen.

Bemerkenswerterweise würde, wie eine nähere Ueberlegung ergibt, auch dann noch dasselbe Affinitätsgesetz der Koagulationskurven gültig bleiben, wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, nur wäre dann deren Gestalt durch andere Formeln als (4—7) definiert. Eine Vergleichung dieser theoretischen Schlüsse mit experimentellem Material läßt sich bisher nur an den mittelst indirekter Methoden ausgeführten Untersuchungen anstellen, da die direkte Methode der Teilchenzählung bisher auf langsame Koagulation nicht systematisch angewendet wurde.

Tatsächlich ist die Aehnlichkeit der Koagulationskurven von H. Paine<sup>9)</sup> als empirischer Ausdruck seiner mittelst einer originellen Abscheidungs-methode ausgeführten Versuche an  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  festgestellt worden, wobei sich die Koagulationszeiten umgekehrt proportional mit dem Anfangsgehalt  $\nu_0$  und mit einer gewissen, zwischen 5 und 6 liegenden Potenz des Elektrolytgehaltes ergaben. Auch die Viskositäts-Untersuchungen<sup>10)</sup> von H. Freundlich und N. Ishizaka, sowie von J. Gann und H. Freundlich haben die Aehnlichkeit der Kurven bei verschiedenem Elektrolytgehalt bestätigt — allerdings mit Ausnahme der Fälle, wo stark adsorbierbare mehrwertige und organische Ionen ins Spiel traten<sup>11)</sup> — ergaben jedoch keine Aehnlichkeit für verschiedene Werte des Kolloidanfangsgehaltes  $\nu_0$ ; es würde sich zufolge Gann's Messungen der charakteristische Wendepunkt der Viskosität-Zeit-Kurven bei wachsendem  $\nu_0$  gegen den Anfangspunkt zu verschieben und schließlich ganz verschwinden.

Dieser Widerspruch klärt sich aber in einfacher Weise auf, wenn man den eingangs betonten Umstand berücksichtigt, daß nämlich die Viskositätszunahme keinen direkten Maßstab für die Koagulation bildet. Wie ich bei einer früheren Gelegenheit<sup>12)</sup> bemerkt hatte, rührt das Wachsen der Zähigkeit bei Koagulation vom Zusammenwirken zweier Umstände her: 1. daß

<sup>9)</sup> H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912); Koll.-Zeitschr. 11, 115 (1912).

<sup>10)</sup> H. Freundlich und N. Ishizaka, Koll.-Zeitschr. 12, 230 (1913), Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 97 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

<sup>11)</sup> Offenbar gilt unsere Theorie nur für die Fälle, wo sich der Elektrolytgehalt während der Koagulation nicht merklich ändert, wo also keine starke Adsorption stattfindet, da sonst die Größe  $\epsilon$  nicht konstant wäre.

<sup>12)</sup> M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. 16, 190 (1916).

<sup>9)</sup> Siehe R. Zsigmondy, loc. cit.



die Viskosität einer starre Teilchen enthaltenden Suspension größer ist als die Viskosität des flüssigen Mediums, 2. daß Teilchenaggregate ein größeres Volum wirksam „stabilisieren“, als die Summe der wirklichen Teilchenvolumina beträgt. Damals hatte ich auch schon darauf hingewiesen, daß die Viskositätszunahme nur für sehr verdünnte Lösungen der Volumkonzentration der Teilchen proportional ist, bei größerem Volumgehalt aber rascher wächst.

Auch Gann's Messungen zeigen dasselbe und ermöglichen auch die empirische Festsetzung des Zusammenhanges zwischen der Viskosität und dem „wirksamen Volum“. Auf Grund dessen läßt sich nachweisen, daß Gann's Koagulationskurven tatsächlich auch unserem Ähnlichkeitsgesetz in bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt  $v_0$  vollständig Genüge leisten, wenn man sich nur die Mühe nimmt, aus den direkten Viskositätsdaten die in Betracht kommenden wirksamen Volumwerte herauszuschälen.

Natürlich ist von diesem Standpunkt aus ein jeder Versuch, die Gleichungen der chemischen Kinetik auf die direkten Viskositätswerte anzuwenden, von vornherein als aussichtslos zu betrachten und ist es nicht zu verwundern, daß die betreffenden Bemühungen<sup>13)</sup> so wenig Erfolg gezeitigt haben. Andererseits eignen sich auch unsere Formeln (4, 5, 6, 7) selbst nach Einführung des  $\epsilon$ -Koeffizienten nicht als exakte Grundlage einer Theorie der Gann'schen Versuche, da es sich bei dem daselbst verwendeten  $Al_2(OH)_3$ -Kolloid gewiß nicht um kugelförmige Teilchen handelt, sondern vielleicht um Kristallnadeln oder dergl., wie die Bildung des voluminösen Gels vermuten läßt. Immerhin habe ich zeigen können, daß die allgemeine Form der aus Gann's Messungen ableitbaren „reduzierten“ Koagulationskurve<sup>14)</sup> sich in einfacher Weise aus den obigen Formeln erklären läßt, wenn man die allmähliche Vergrößerung des „wirksamen Volums“ infolge der Koagulation ins Auge faßt.

<sup>13)</sup> Siehe z. B. H. Freundlich u. N. Ishizaka, J. Gann, loc. cit.

<sup>14)</sup> Die Gestalt derselben, welche der Formel  $f(t) = a + b \left( \frac{t}{t + T} \right)^n$  entspricht, erinnert einigermaßen an die von Freundlich und Ishizaka dargestellten Viskositätskurven.

Das Gesagte beweist wohl, daß die theoretische Interpretation der Viskositätskurven koagulierender Kolloide eine recht komplizierte Sache ist und nur mit großer Vorsicht Rückschlüsse auf den Mechanismus der Koagulation zu ziehen gestattet. Doch eignet sich die Viskositätsmethode sehr gut dazu, eine der wichtigsten Fragen dieses Gebietes, die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten  $\epsilon$  von der Elektrolytkonzentration, aufzuklären. Hierzu ist es nur nötig, die bei bestimmtem Kolloidgehalt und verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erhaltenen Viskositätskurven zu vergleichen und falls sie sich als ähnlich erweisen<sup>15)</sup>, daraus das Verhältnis der betreffenden Zeitparameter abzuleiten. So fand ich z. B. aus den Gann'schen Tabellen, daß die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol KCl i. L. im Verhältnis stehen von:

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2,75 : 5,92 : 12,7.$$

Gann und Freundlich finden nach einer anderen, weniger rationellen Methode ziemlich ähnliche Zahlenverhältnisse und schließen — ähnlich wie früher Paine — daß die Koagulationsgeschwindigkeit einer hohen Potenz (2 bis 8) der Elektrolytkonzentration proportional ist. Dagegen möchte ich bemerken, daß ein Potenzgesetz hier überhaupt von vornherein ausgeschlossen ist, da ja unterhalb des „Schwellenwertes“ überhaupt keine merkliche Koagulation eintritt, dagegen bei großen Konzentrationen nach Zsigmondy ein Maximalwert der Geschwindigkeit erreicht wird.

Die empirische Festlegung dieser Verhältnismerte im ganzen Konzentrationsbereiche würde sehr wichtige quantitative Aufschlüsse über die Wirksamkeit verschiedener Ionenarten geben, und hier eröffnet sich auf Grund unserer Theorie ein weites Feld für exakte systematische Arbeit. Dieselbe würde es ermöglichen, die Natur der koagulierenden Anziehungswirkungen näher zu präzisieren, und würde so zum weiteren Ausbau der oben dargelegten Koagulationstheorie beitragen, deren allgemeine Grundsätze durch das vorliegende Tatsachenmaterial wohl als genügend sichergestellt betrachtet werden können.

<sup>15)</sup> Abweichungen vom Ähnlichkeitsgesetz weisen auf eine starke Adsorption des wirksamen Elektrolyten oder auf eine Abhängigkeit des Koeffizienten  $\epsilon$  von der Teilchengröße hin.

# Ueber das kapillaranalytische Verhalten von Filtrierpapieren.

Von Richard Lucas (Gera, Reuß).

(Eingegangen am 24. August 1917.)

Versuche, die dahin zielten, die physikalische Beschaffenheit von Papier zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen, führten u. a. auch dazu, das kapillaranalytische Verhalten in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

Der kapillare Aufstieg von Flüssigkeiten in Papieren, Leinwand, Seidenzeug u. dergl. erfolgt anfänglich sehr rasch, verlangsamt sich dann, um schließlich praktisch ganz aufzuhören. F. Goppelsroeder, der eigentliche Begründer der Kapillaranalyse, gibt deshalb in seinen grundlegenden Schriften meist die Endsteighöhen an, die sich nach Verlauf von 24 Stunden ergeben. Auch für einige Filtrierpapiere hat Goppelsroeder die Endsteighöhen ermittelt, wie aus nachstehender Tabelle I ersichtlich<sup>1)</sup>.

Tabelle I.

Fabriknummer des Filtrierpapiers	Steighöhen nach 24 Stunden von der Eintauchgrenze an vor dem Trocknen des Streifens
595	31,8 cm
602 extra hart	33,1 "
602 hart	36,5 "
597	38,7 "
591	46,3 "
604	47,2 "
598	49,2 "

Bald nach Erscheinen der Goppelsroeder'schen Arbeit zeigte Wo. Ostwald<sup>2)</sup>, daß die Geschwindigkeit des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten unter den verschiedensten Bedingungen einer Gleichung von der Art der bekannten Adsorptionsformel gehorcht, und zwar in der Gestalt:

$$s = K \cdot t^m,$$

worin  $s$  die von der Flüssigkeit in der Zeit  $t$  zurückgelegte Aufstiegstrecke und  $K$  und  $m$  Konstanten sind. Aus dieser Gleichung folgt, daß der kapillare Aufstieg theoretisch erst nach unendlich langer Zeit seinen Abschluß erreicht<sup>3)</sup>, so daß die Angabe der „Endsteighöhen“ zur genauen Charakterisierung des kapillaren Verhaltens aus diesem Grunde nicht geeignet er-

<sup>1)</sup> F. Goppelsroeder, Neue Kapillar- und kapillaranalytische Untersuchungen (Verh. d. Naturf. Ges. zu Basel 19, Heft 2 (1907).

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl.-Heft II (1908).

<sup>3)</sup> Differenziert man nach  $t$ , so wird  $\frac{ds}{dt} = m \cdot K t^{m-1}$   
 $= m \cdot \frac{s}{t}$ , und erst für  $t = \infty$  wird  $\frac{ds}{dt} = 0$ .

scheint. Da außer den obigen Daten hier keine weiteren Angaben, insbesondere nicht über die Kinetik des Vorganges, vorliegen, so habe ich die Geschwindigkeit des kapillaren Aufstiegs von destilliertem Wasser in Filtrierpapieren ermittelt und — um dies vorweg zu nehmen — die Richtigkeit der obigen Formel bestätigt gefunden.

Die zur Untersuchung gelangenden Filtrierpapiere waren die von der Firma Schleicher & Schüll in den Handel gebrachten „bekannten, erstklassigen“ Marken Nr. 595, 597, 602 hart und extra hart, 604, 591 und 598. Die freihängenden, 2 cm breiten Papierstreifen tauchten 4 cm tief in destilliertes Wasser von etwa 20° C. Als Nullpunkt diente der Wasserspiegel. Da bei längerer Beobachtungszeit leicht Fehler durch Verdunsten der aufgestiegenen Flüssigkeit auftreten können, so wurde die Beobachtungsdauer auf eine halbe Stunde beschränkt und im durchscheinenden Lichte von 5 zu 5 Minuten die jeweiligen Steighöhen festgestellt, so daß jedesmal sechs Werte zur Bestimmung der Konstanten  $K$  und  $m$  zur Verfügung standen. Wirklich erforderlich sind nur zwei Werte. Logarithmisiert man nämlich die obige Gleichung, so stellt die neue Gleichung:

$$\log s = m \log t + \log K$$

bekanntlich die Gleichung einer geraden Linie dar, wobei  $\log K$  das Stück der Ordinate ist, welches die Gerade herausschneidet und  $m$  die Tangente des Winkels ist, den die Gerade mit der Abszisse bildet. Eine Gerade ist aber durch zwei Punkte vollständig bestimmt. Von jedem Filtrierpapier wurden drei Beobachtungsreihen angefertigt und jedesmal aus drei zueinander gehörigen, nur wenig voneinander abweichenden Werten das arithmetische Mittel genommen. Die erhaltenen Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen II bis IX zusammengestellt.

Tabelle II. Papier Nr. 602 hart.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s)		Differenz
	beobachtet	berechnet	
5	3,4 <sup>5</sup>	3,4 <sup>5</sup>	0,0
10	4,7	4,6 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
15	5,5	5,5 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
20	6,3 <sup>5</sup>	6,3	+0,0 <sup>5</sup>
25	6,9 <sup>5</sup>	6,9 <sup>5</sup>	0,0
30	7,4	7,5	-0,1

$$K = 1,71, m = 0,435.$$



Tabelle III. Papier Nr. 604.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s)		Differenz
	beobachtet	berechnet	
5	6,4	6,5	-0,1
10	8,5	8,4	+0,1
15	9,9	9,8	+0,1
20	11,1	10,9	+0,2
25	11,8	11,8	0,0
30	12,5	12,7	-0,2

$$K = 3,56, m = 0,374.$$

Tabelle IV. Papier Nr. 591.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s)		Differenz
	beobachtet	berechnet	
5	6,1	6,0	+0,1
10	8,0	8,0 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
15	9,6	9,6	0,0
20	10,9	10,8	+0,1
25	11,9	11,9	0,0
30	12,8	12,8	0,0

$$K = 3,03, m = 0,424.$$

Tabelle V. Papier Nr. 598.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s)		Differenz
	beobachtet	berechnet	
5	6,0	6,0	0,0
10	8,0	8,0	0,0
15	9,5	9,4 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
20	10,7	10,6 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
25	11,6	11,6 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
30	12,5	12,6	-0,1

$$K = 3,08, m = 0,414.$$

Tabelle VI. Papier Nr. 602 extra hart.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s)		Differenz
	beobachtet	berechnet	
5	2,6	2,6	0,0
10	3,5	3,5	0,0
15	4,1	4,1	0,0
20	4,6	4,6	0,0
25	5,0	5,0	0,0
30	5,3	5,4	-0,1

$$K = 1,36, m = 0,404.$$

Tabelle VII. Papier Nr. 595.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s)		Differenz
	beobachtet	berechnet	
3	3,4 <sup>5</sup>	3,4	+0,0 <sup>5</sup>
5	4,2 <sup>5</sup>	4,2	+0,0 <sup>5</sup>
7	4,9	4,9	0,0
10	5,6	5,7	-0,1
15	6,7	6,7	0,0
20	7,5	7,6	-0,1

$$K = 2,13, m = 0,424.$$

Tabelle VIII. Papier Nr. 597.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s)		Differenz
	beobachtet	berechnet	
5	4,9 <sup>6</sup>	5,1	-0,1 <sup>5</sup>
10	6,7	6,7	0,0
15	7,8 <sup>5</sup>	7,8 <sup>5</sup>	0,0
20	8,8	8,8	0,0
25	9,5	9,6	-0,1
30	10,1 <sup>5</sup>	10,2	-0,0 <sup>5</sup>

$$K = 2,70, m = 0,394.$$

Die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten sind fast durchweg außerordentlich gering.

Tabelle IX.

Papiernummer	K	m
602 extra hart	1,36	0,404
602 hart	1,71	0,435
595	2,13	0,424
597	2,70	0,394
591	3,03	0,424
598	3,08	0,414
604	3,56	0,374

Die Zusammenstellung der m-Werte in Tabelle IX läßt erkennen, daß diese nur ganz wenig voneinander abweichen: bei graphischer Darstellung verlaufen die erhaltenen Geraden fast so genau parallel, daß man versucht ist anzunehmen, daß für sämtliche Gerade der Richtungsfaktor m der gleiche ist.

Vergleicht man die Tabelle IX mit der von Goppelsroeder erhaltenen Tabelle I, so findet man hinsichtlich der K-Werte einige Abweichungen. Im ersten Falle ist die Reihenfolge der Papiersorten nach fallenden K-Werten geordnet:

602 extra hart, 602 hart, 595, 597, 591, 598, 604;

bei Goppelsroeder nach steigenden „maximalen Steighöhen“ geordnet:

595, 602 extra hart, 602 hart, 597, 591, 604, 598.

Besonders fällt hierbei auf, daß das bei Goppelsroeder an erster Stelle stehende Papier Nr. 595 ein größeres kapillares Steigvermögen besitzen soll, als das äußerst langsam filtrierende extra harte Papier Nr. 602. Demgegenüber ist zu bemerken, daß das Papier Nr. 595 außerordentlich dünn ist, so daß angesichts der großen Oberfläche der benetzten Papierfaser Fehler durch Verdunsten der aufgestiegenen Flüssigkeit in erhöhtem Maße auftreten müssen, und zwar in umso erhöhterem

Grade, je größer die Beobachtungszeit (bei Goppelsroeder 24 Stunden!) gewählt wird. Wenn auch Goppelsroeder die Papierstreifen unter Glasglocken aufhängt, so sind die Versuche doch nicht in einem gasdicht abgeschlossenen Raume angestellt worden.

Bei meinen Versuchen, die, wie erwähnt, mit freihängenden Papierstreifen angestellt wurden, ergaben sich bei diesem Papier schon nach 20 Minuten Abweichungen von der Linearen, und zwar in dem Sinne, daß die beobachteten Werte durchweg kleiner als die berechneten ausfielen <sup>4)</sup>. Ist die Masse des Papieres gering, so kann nur relativ wenig Flüssigkeit im Papier emporsteigen, so daß bei der großen Oberfläche infolge der Verdunstung die beobachtete Steighöhe hinter der berechneten zurückbleibt. Je länger die Versuche ausgedehnt werden, umso mehr muß sich diese Erscheinung geltend machen und bei der sehr langen Beobachtungsdauer von 24 Stunden eine zu kleine „maximale Steighöhe“ zur Folge haben.

Es war auch anzunehmen, daß ein Papier, welches nur langsam filtriert und dem Durchtritt von Flüssigkeit einen großen Widerstand entgegensetzt, auch nur ein ganz geringes Steigvermögen aufzuweisen hat. Um diese Folgerung zu stützen, wurde versucht, über das Filtriervermögen der einzelnen Papiersorten einigen Aufschluß zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden aus den genannten Papieren Filter von 10 cm Durchmesser geschnitten, diese in Glstrichter gelegt und mittelst Stoppuhr die Zeiten bestimmt, die 100 ccm dest. Wasser von etwa 18°C zum Durchlaufen der Filter brauchten. Jeder Versuch wurde dreimal wiederholt. Die Mittelwerte der Durchlaufzeiten sind zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten K in der nachfolgenden Tabelle X zusammengestellt. In der dritten Vertikalreihe sind unter v. diejenigen Wassermengen in Kubikzentimetern angegeben, die in einer Minute das Filter passieren.

<sup>4)</sup> Aus diesem Grunde wurden bei Papier Nr. 595 ausnahmsweise nach 3, 5, 7, 10, 15 und 20 Minuten die Steighöhen ermittelt.

Tabelle X.

Papiernummer	Um ein feuchtes Filter zu durchlaufen, brauchen 100 ccm	v	K
602 extra hart	2280 Sekunden	2,6	1,36
602 hart	690 „	8,7	1,71
595	353 „	17,0	2,13
597	127 „	47,2	2,70
591	107 „	56,1	3,03
598	72 „	83,3	3,08
604	63 „	95,2	3,56

Es besteht hiernach ein ausgesprochener Parallelismus zwischen den kapillaren Geschwindigkeitskonstanten K und den Filtriergeschwindigkeiten v; mit wachsenden K-Werten wächst v sehr rasch. Angenähert läßt sich die Abhängigkeit der K-v-Werte voneinander durch die Formel <sup>5)</sup>

$$K = v^{0,268}$$

zum Ausdruck bringen (Tab. XI).

Tabelle XI.

K beobachtet	K berechnet	Differenz
1,36	1,11	+ 0,25
1,71	1,78	- 0,07
2,13	2,14	- 0,01
2,70	2,81	- 0,11
3,03	2,95	+ 0,08
3,08	3,27	- 0,19
3,56	3,39	+ 0,17

Die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten zeigen keinerlei Gang und sind angesichts der rohen Methode der Bestimmung der Filtriergeschwindigkeit jedenfalls als befriedigend zu bezeichnen.

Im Einklang mit dem obigen Ergebnis steht u. a. die Tatsache, daß bei gewöhnlichem Druck wasserundurchlässiges Pergamentpapier praktisch überhaupt kein kapillares Steigvermögen besitzt.

Auf einige weitere theoretische Fragen und Folgerungen wird in einer zweiten Mitteilung eingegangen werden.

<sup>5)</sup> Dieselben Dienste leistet die Formel  $K^4 = 1,25 \cdot v$ .



# Die Färberei und verwandte Zweige der Textilindustrie im Jahre 1916.

Von R. Haller (Großenhain).

(Eingegangen am 7. August 1917.)

In den heutigen Zeitläuften einen Bericht über die Fortschritte der Färberei und zugeordneter Zweige der Faserveredelung zu verfassen ist eine etwas schwierige Aufgabe, da eine große Anzahl von Quellen versiegt sind, welche früher zur Bearbeitung derartiger Uebersichten zur Verfügung standen. Von den bekannten französischen und englischen Zeitschriften über Textilindustrie ist schon längere Zeit keine mehr zu uns gelangt. Eine heute verfaßte Uebersicht muß deshalb unvollständig bleiben und ich ersuche daher, den veränderten Verhältnissen Rechnung zu tragen.

Die Zahl der Arbeiten auf jedem Gebiete der Wissenschaft ist im Vergleich zu der der Friedensjahre aus leicht begreiflichen Gründen geringer geworden. Viele sonst alljährlich abgehaltene Kongresse fielen aus und damit fehlten auch die an denselben bekannt gemachten Arbeiten wissenschaftlichen und technischen Inhaltes. Beim Durchblättern der Literatur bemerkt man eine, gegenüber den Friedensjahren, zunehmende Zahl von Arbeiten wirtschaftlichen Inhaltes; es ist dies keineswegs verwunderlich, denn wirtschaftliche Fragen sind heutzutage, wo Knappheit aller möglichen Rohstoffe die Industrie an allen Ecken und Enden hindert, wichtiger denn je. Der Chemiker und Techniker, der früher Zeit und Muße hatte, Verbesserungen und Neuerungen zu studieren und auszuprobieren, hat heutzutage übergenug zu tun, die täglich sich neu zeigenden Schwierigkeiten zu überwinden, um, wenn halbwegs möglich, seinen Betrieb aufrecht zu erhalten.

Dies sind wohl im allgemeinen die Gründe, warum die Arbeiten auf dem uns interessierenden Gebiete nur spärlich vertreten sind. Bedenkt man noch, wie viele, die sonst zur Bereicherung der textilchemischen Literatur tätig waren, heute unter den Waffen stehen, so verstehen wir, daß die Auslese an Arbeiten keine außerordentlich reichhaltige sein kann.

## Theorie des Färbeprozesses.

Paul Pfeifer und Franz Wiltka versuchen nachzuweisen, daß Aminosäuren und Polypeptide, wie Glyzyglyzin, Diglyzyglyzin, Triglyzyglyzin ähnlich dem Glykokoll mit Farbbasen typische Farbsalze geben, da in mit Am-

moniak entfärbter Fuchsinlösung wieder Rotfärbung auf Zusatz derartiger Produkte eintritt. Die Bildung der Farbsalze geschieht durch Absättigung der Karboxylgruppen dieser Verbindungen mit den basischen Gruppen der Farbstoffe. Sie schließen daraus auf analoge Vorgänge bei Wolle und Seide, welche als Eiweißkörper polypeptidartigen Charakter haben. Auch für Baumwolle nehmen die Verfasser Molekülverbindungen zwischen substantivem Farbstoff und Faser an (Chem.-Ztg. 1916).

An dieser Stelle muß noch auf eine, allerdings schon im Jahre 1915 in ihren ersten Teilen erschienene Arbeit von Pomeranz, Die praktischen Methoden zur Fixierung von unlöslichen Farbstoffen und Farblacken auf der Baumwollfaser im Lichte kolloidchemischer Vorstellungen (Appretur-Zeitg. 1915/16) näher eingegangen werden.

Nach Erwähnung der verschiedenen Arbeiten auf diesem Gebiete, worin besonders Adsorption und Fixierung im Sinne Schwalbe's (Zellulose S. 128) auseinandergehalten sind, kommt der Verfasser auf die verschiedenartigen Pigmente zu sprechen, die früher und auch heute noch zur Illuminierung der Baumwollfaser Verwendung finden, nachdem weiter die Anatomie der Baumwollfaser sowie deren physikalisches Verhalten Gegenstand eingehenderer Erörterungen waren. Es wird dann dem Wachstum der Zelle größerer Raum deshalb gewidmet, weil der Verfasser später analoge Vorgänge in Wachstum und Färbung vermutet. Nach eingehender Beschreibung der Indigo- und Pararotfärberei kommt Verfasser zu den folgenden Schlußfolgerungen:

1. Kolloide Lösungen dieser beiden Farbstoffe geben keine technisch brauchbaren Färbungen.

2. Die Färbungen entstehen aus Vorprodukten (Indigoweiß,  $\beta$ -Naphthol), die in Form ihrer Alkalisalze die Faser durchtränken. Die Salze müssen dabei vollkommen gelöst sein, und als Lösungen auf der Faser bis zum Eintritt der Farbstoffbildung verbleiben.

3. Der Färbeprozess selbst besteht aus der Bildung eines Farbstoffsols, das aber auf der Faser ausflockt, was bei Indigoblau die Luft, bei Pararot die Diazolösung bewerkstelligen.

4. Der ausgeflockte Farbstoff bleibt auf der Faser als eingedampfte und eingetrocknete kolloide Lösung, die aber dank der physikalischen und physiologischen Beschaffenheit der Faserzellularmembran von dieser durch gewöhnliche, dem Färber zugängliche Waschmittel sich nicht ablösen läßt.

Zu Punkt 2 wäre vor allem zu bemerken, daß die darin verlangte Bedingung für die Bildung einer richtigen Färbung, die vollkommene Lösung, für Indigo nicht zutrifft. Indigoweiß, das ja allein von der Faser adsorbiert ist, befindet sich in der Küpe in kolloider Form (Haller, Färber-Ztg. 1912), wird als solche von der Faser adsorbiert und wandelt sich dann auf der Faser durch den Luftwasserstoff in den Farbstoff um. Eine Ausflockung wird hier kaum stattfinden.

Weitere eingehende Besprechung widmet dann der Verfasser der, richtigerweise auch als Farblack oder Pigmentfärbung angesprochenen, Färbung in Alizarinrot. Auch Katechu und Anilinschwarz werden in derselben Weise eingehend behandelt. Dann folgen die Färberei in Blauholz, in basischen Farbstoffen mit der bekannten Tannin-Antimonbeize, das Eisenoxydpigment, das aus den Komponenten auf der Faser niedergeschlagen wird, der in ähnlicher Weise hergestellte Manganbister, die unlöslichen Ferro- und Ferrizyanide.

Der Verfasser kommt nun auf Grund seiner Erwägungen zu dem Schlusse, daß das Wachstum der Zellmembran und die Färberei der Baumwollfaser ähnliche Prozesse darstellen, und je mehr sich eine Färbemethode diesem Wachstumsprozesse nähert, um so bessere Resultate werden in bezug auf Echtheit und Schönheit der Färbung erzielt. Eine Substanz eignet sich am besten zur Färbung auf Baumwolle, je vollkommener der Mechanismus Osmose-Intussuszeption-Turgor zur Geltung zu kommen vermag. Dazu ist selbstverständlich eine entsprechende Dispersion der Farbstoffteilchen Bedingung und rein kolloide Körper werden sich daher zu diesem, dem Wachstum ähnlichen, Prozesse nicht eignen, ein „Zusammenwachsen“ im Sinne Pomeranz' wird nicht stattfinden.

R. Haller hat in eingehender Weise unter Beiträge zur Kenntnis der Wirkung von Verdickungen in Druckfarben (Kolloidchem. Beih. 8, 1, 1916) versucht, den intimen Vorgang beim Drucken von Farbstoffen aufzuklären. Da es nicht ohne weiteres klar ist, in welcher Weise der Farbstoff aus

der Druckfarbe auf die Faser übertritt, hat er derartige Druckpasten einer näheren Untersuchung unterzogen und hat gefunden, daß je nach der Verwendung des einen oder anderen Verdickungsmittels die Druckfarben in verschiedener Weise verändert werden. Die Bildung von Dextrinen, sogar Zucker aus den meisten Stärke- oder Traganth-haltigen Verdickungen wurde einwandfrei nachgewiesen. Es scheint nun, daß diese chemischen Veränderungen der Verdickung außerordentlich viel zum guten Gelingen eines satten Druckes beitragen, da auf diese Weise Körper gebildet werden, welche viel leichter als das unveränderte Verdickungsmittel in die Faser einzudringen vermögen, da sie wasserlöslich sind. Dadurch wird auch die Bildung von Farblacken in der Faser ermöglicht, da ja alle diese Druckfarben behufs gründlicher Fixierung eines längeren oder kürzeren Aufenthaltes in einer Dampf-atmosphäre bedürfen. Die Umwandlung in Dextrin wird ermöglicht durch die Wirkung der der Druckfarbe beigemischten Säuren einerseits und andererseits durch die sich aus der Zersetzung der Beizen bildenden Säuren. Diese Vorgänge erklären wohl die Bildung von Farblacken aus stärkehaltigen Farben; solche, bei denen Gummi zur Verwendung kam, welches Verdickungsmittel wesentlich geringere Veränderungen im Dampf erleidet, finden dadurch nicht genügende Erklärung. Hier kommt nun ein weiterer, festgestellter Umstand hinzu, die ausgesprochene Adsorbenwirkung der Zellulose Farbstoffen, besonders aber Beizenfarbstoffen bzw. deren Metallverbindungen gegenüber im Dampf. Ganz ausgesprochen ist diese Wirkung bei der vorher mit Oelpräparaten behandelten Faser. Es wurde auch noch eine interessante Adsorptionswirkung des dispersen Alizarins Metallhydroxyden gegenüber konstatiert, welche beim Zustandekommen dieser Drucke ebenfalls eine Rolle zu spielen vermag. Im übrigen hebt der Verfasser hervor, daß diese Arbeit keineswegs etwas Abgeschlossenes sein soll, vielmehr betrachtet er dieselbe bloß als vorläufige Orientierung in einem bisher noch absolut unbearbeitet gebliebenen Gebiete.

Pelet referierte in der Versammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Genf 1915 über: Das Adsorptionsvermögen verschiedener Fasern für Farbstoffe. Er hat das Adsorptionsvermögen von Baumwolle gemessen, welche mit Gallussäure, und von Wolle, welche mit Eisen- und Aluminiumsalzen behandelt wurde. Er kommt zu dem Resultat, daß im besten Falle eine che-



mische Verbindung der gebeizten Faser mit dem Farbstoff stattfinden könne.

Eine Theorie des sauren Färbades gibt M. Fast im Journ. of Dyers and Colourists 1916, S. 33, wonach das Färben der sauren Farbstoffe unter Zusatz von Säure auf der Reaktion des Farbstoffes mit einer Verbindung von Säure und Wollfaser beruht und nicht auf einer Abscheidung freier Farbsäure im Färbade.

Fassen wir vorerst die

*Bleiche bzw. die Vorbereitungsarbeiten  
zu Färberei und Druck*

ins Auge, so wäre zunächst eine Arbeit von H. Pomeranz, Ueber die Netzbarkeit und Unnetzbarkeit von Gespinnstfasern, erwähnenswert. Der Verfasser führt aus, daß nur die gebleichte Faser leichte Benetzbarkeit zeigt. Um die Benetzbarkeit zu fördern, bedient man sich der Netzmittel, welche meistens in wasserlöslichen Oelen, Seifen oder auch aus Alkohol bestehen. Das Netzen der Faser wird durch die derselben eingelagerten Fette sowie den Cutinsubstanzen erschwert; werden dieselben entfernt, so erhöht sich die Netzbarkeit beträchtlich. Merkwürdig ist die Eigenschaft der Tonerde, die Netzfähigkeit der Faser stark herunterzudrücken, von welcher Eigenschaft in der Imprägnierungstechnik ausgiebiger Gebrauch gemacht wird. Es handelt sich hier hauptsächlich um die Adsorptionsverbindung von Faser und Tonerde. Die Wasserdichtheit einer Faser beruht auf der Verminderung ihrer Quellfähigkeit; wird dieselbe wieder hergestellt, so hört die Wasserdichtheit auf. Fette, Harze und Oele vermindern bekanntlich die Netzfähigkeit, eine Kombination derselben mit Tonerde vermindert sie noch mehr. Daß die Wasserdichtheit eine Oberflächeneigenschaft ist, geht daraus hervor, daß Reiben und Scheuern dieselbe örtlich aufheben. Pomeranz schlägt nun ähnliche Imprägnierung für den Indigodoppeldruck vor, und erwartet von derselben, daß sie das Durchschlagen der Aetzfarben verhindere. Dieser Effekt ist aber kaum zu erwarten, da der relativ hohe Druck, mit dem die Druckfarben ins Gewebe gepreßt werden, sowie die stark in die Tiefe gehende Wirkung des aus den Rongaliten und Hyralditen in statu nascendi gebildeten Hydrosulfites den Widerstand einer solchen Vorbehandlung aufheben würde. (Färber-Ztg. 1916, S. 97.)

Freiberger macht in der Färber-Zeitung Nr. 23 (1915) den Vorschlag, eine Skala zur

Bestimmung des Weiß für Bleichwaren in der Weise herzustellen, daß weiß gebleichte Warenproben in Bäuchlauge verschiedener Konzentration imprägniert und die dann so sukzessive gelb sich färbenden Proben zum Vergleich und Bestimmung eines vorliegenden Weiß zu verwenden.

Auf diesen Vorschlag repliziert Haller (Färber-Ztg. 1916, S. 6) und bemerkt, daß so lange nicht eine bestimmte Norm für ein Weiß, z. B. das Weiß des  $\text{BaSO}_4$  oder  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$  festgesetzt sei, alle diese Vorschläge nur persönlichen Wert behalten können. Außerdem sei der Vorschlag der Verwendung von Bäuchlauge zu dem Zwecke aus dem Grunde zu verwerfen, weil dieselbe infolge ihres hohen Gehaltes an Kolloidstoffen unbeständiger Natur sein müsse, dann sei die Zusammensetzung einer solchen Bäuchlauge ja deshalb stark wechselnd, weil sie abhängig sei von der Art der zur Bleiche verwendeten Baumwollqualitäten. Die damit hergestellte Skala zur Bestimmung des Weiß wäre daher nur für ein und denselben Betrieb brauchbar, da in einem anderen eine solche Skala zweifellos ein wesentlich anderes Bild geben werde.

Freiberger behandelt die Untersuchung von halbgebleichten, zum Rauhen bestimmter Gewebe (Färber-Ztg. 1916, S. 193) und kommt dabei zu folgenden Resultaten: Die Rauffähigkeit wird verbessert durch eine leichte Sodabäuche mit darauffolgendem Chlorieren, weil dadurch dem Stoffe eine bestimmte Menge Fett und Verunreinigungen entzogen werden und der Schmelzpunkt der zurückbleibenden Fette durch warmes und saures Chlorieren erhöht wird. Der Reinigungsprozeß bezweckt die Entfernung der den Stoff härten den Substanzen (Stärke der Schlichte usw.) und die Belassung der die Ware weich erhaltenden Körper, wie das Baumwollfett. Am besten ist daher eine Vorbehandlung mit Diastase, wodurch die Stärke gelöst wird.

Freiberger macht dann weiter Angaben über die Untersuchung zum Rauhen bestimmter, halbgereinigter Baumwollgewebe auf ihre Eignung zur Weiterverarbeitung in der Färberei und Appretur (Färber-Ztg. 1916, S. 259). Er bestimmt die Netzfähigkeit in der Weise, indem er auf den zu prüfenden Lappen einen Tropfen Wasser = 0,05 g aus einer Bürette tropfen läßt und die Zeit bis zum völligen Einsaugen beobachtet. Die Filtrierfähigkeit wird in der Weise gemessen, daß der zu prüfende

Stoff über den Rand eines Glastrichters gespannt, 5 ccm  $H_2O$  aufgegossen und die Zeit festgestellt wird, in welcher das Wasser durchläuft. Das Durchlässigkeitsvermögen wird ähnlich der Filtrierfähigkeit bestimmt, und verwendet man dazu auf beiden Seiten gut mit Wasser benetzten Stoff.

Derselbe Verfasser berichtet über die Ergebnisse von Untersuchungen über Netz- und Filtrierfähigkeit sowie Durchlässigkeitsvermögen verschiedenartig gereinigter Baumwollwaren. (Färber-Ztg. 1916, S. 321)

Er kommt zu dem Schlusse, daß die Netz- und Filtrierfähigkeitsbestimmungen Anhaltspunkte geben für die Bewertung des Verhaltens der Ware im Druck und Färberei. Vorentschlichten gibt ungünstige Resultate im Druck und Färberei, da naturgemäß die Eigenschaften reiner, gequollener Baumwollfaser durch die nicht entfernten Farbstoffe und Cutinsubstanzen beeinträchtigt werden. Sodabäuchung gibt schon bessere Resultate, noch bessere ergibt die Bäuchung in Natronlauge mit nachfolgendem Chlorieren, wodurch der Faser der eingelagerte Holzgummi entzogen wird.

Im D. R. P. 295 070 wird ein Verfahren beschrieben zur Erhöhung des Glanzes natürlicher Seide durch Behandlung mit aliphatischen Säuren, z. B. 90—100 prozentige Ameisensäure. Die Seide soll durch diese Behandlung auch einschrumpfen ähnlich der Baumwolle beim Merzerisieren. Dieses Einschrumpfen soll zur Erzielung des Glanzes vermieden werden. Die Aufnahmefähigkeit der Faser für Farbstoffe wird durch diese Behandlung erhöht. Man hat also hier ein Analogon des Merzerisationsprozesses und dessen Wirkungen vor sich.

Im D. R. P. 284 761 wird ein Verfahren beschrieben zum Bleichen von Faserstoffen mit alkalischen, Sauerstoff abgebenden Lösungen (Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt Roesler, Frankfurt).

Es wird Wasserstoffsuperoxyd in ätzalkalischer Lösung verwendet, welche geringe Mengen von Magnesiumverbindungen oder besser kolloide Reaktionsprodukte der Kieselsäure oder Silikate enthalten, oder kolloide Kombinationen von Magnesia oder Magnesiumsalzen einerseits mit Kieselsäure oder Silikaten andererseits. Die gründlich genetzte, nicht ausgekochte Baumwolle wird im Bleichbade behandelt. Es scheint aber die gute Wirkung nur für gewisse Baumwollsorten zum Ausdruck zu kommen. Zweifellos werden nur die natürlichen Baumwollfarb-

stoffe, durch die Behandlung zerstört, während eine wirkliche Bleichwirkung, wie sie durch die Bäuche allein bewirkt wird, nicht zu erwarten ist.

Ueber die Verwendung von Formaldehyd in der Textilindustrie berichtet K. Hornstein (Färber-Ztg. 1916, S. 177). Zunächst wird der beständigen Hydrosulfitdoppelverbindungen Erwähnung getan, und ihre große Reaktionsfähigkeit, welche sie zu einem wichtigen Hilfsmittel für die Textilindustrie gemacht hat, hervorgehoben. Als Antiseptikum dient es zur Konservierung von Verdickungen und Appreturen, dann auch zur Herstellung von Ledersurrogaten durch Kombination mit Leim und eiweißhaltigen Substanzen zu wasserunlöslichen Doppelverbindungen. Auch die Nachbehandlung von Baumwollfärbungen, sowie die Animalisierung von mit Kasein behandelter Faser mit Formaldehyd haben Bedeutung erlangt.

Im D. R. P. 294 028 beschreiben die Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. ein Verfahren zur Verhütung des Ausflockens von Kalkseifen. Der Effekt wird durch Zusatz von Kolloiden, wie Leim, Eiweiß usw. zu den harten Wässern bewirkt. Man hat es natürlich mit Schutzkolloidwirkung zu tun.

### *Färberei und Druck.*

Ueber die Fortschritte in der Eisfarben-Erzeugung mittelst der neuen Naphthole der Chem. Fabrik Griessheim-Elektron berichtet in der Färber-Ztg. 1916, S. 49, F. Kunert. Das erste dieser Produkte, das Naphthol AS ( $\beta$ -Oxynaphtoesäureanilid) gibt mit den verschiedenen Basen in analoger Weise wie das  $\beta$ -Naphthol angewendet, lebhafte und zum Teil außerordentlich echte Nüancen. Es gelang ferner der erwähnten Fabrik, das Naphthol AS in Kombination mit den verschiedenen Nitrosaminen in der Weise zu verwenden, daß eine Vorpräparation der Ware unnötig wird. Die Mischung von Naphthol AS und den Nitrosaminen wird mit neutraler Verdickung gemischt aufgedruckt und die Farbe durch bloßes Verhängen an der Luft entwickelt. Wir haben hier den Fall, daß sowohl das Naphthol als auch das Nitrosamin gemeinsam in die Faser diffundieren, um die Kupplung durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft zu vollziehen. Der intimere Mechanismus dieses Vorgangs bedarf noch der Aufklärung.

In der Färber-Ztg. 1916, S. 121, behandeln Zänker und Weyrich den natürlichen



Schwefel als Bestandteil der schwarzen Schwefelfarbstoffe. Die Verfasser zeigten früher schon, daß in den Schwefelschwarzfärbungen ein bestimmter Anteil des im Farbstoff enthaltenen S in sehr leicht oxydabler Form vorhanden ist und dadurch Veranlassung zur Schädigung der Faser gibt. Der Gehalt an diesem veränderlichen S wurde durch Erhitzen unter Zutritt von Luft auf  $140^{\circ}$  und Bestimmung der entstandenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 20,25 Proz. = 8,1 Proz. bestimmt. Metallverbindungen befördern die Bildung dieser Säuremengen außerordentlich. Die Nachbehandlung gefärbter Waren mit Na-Azetat ist daher eine nötige Vorsichtsmaßregel. Vorherige Entfernung des oxydablen S beeinträchtigt die färbenden Eigenschaften des Farbstoffes.

O. Diehl (Färber-Ztg. 1916, S. 134) schlägt in einer Arbeit über echte Färbungen vor, die Alizarinfärberei in größerem Umfange wieder aufzunehmen und empfiehlt zur Abkürzung des Verfahrens die Verwendung weniger gut gebleichten Stoffes bei Verwendung saurer Färbebäder, wodurch die Erzielung eines reineren Weiß als auf schwächer gebleichter Ware ermöglicht werde. Das Färbebad wird mit Leim und Essigsäure versetzt, die Ware unter rascher Temperaturerhöhung und starker Bewegung wird in  $\frac{1}{4}$  Stunde gefärbt. Bei solcher Arbeit ist unserer Ansicht nach der entstandene Lack kaum gut fixiert, jedenfalls nur sehr oberflächlich, daher wenig reibecht, schon deswegen, weil durch den Säurezusatz zum Färbebad die Dispersität der Alizarinteilchen stark verringert wird.

Derselbe Verfasser schlägt zum Entwickeln eines Braun mit Paraphenylendiamin den Zusatz von Cu-Salzen statt Chloraten zur Druckfarbe vor. Das Dämpfen hätte dann in ammoniakalischer Dampf-atmosphäre zu geschehen.

In „Oesterreichs Wollen- u. Leinenindustrie“ wird vorgeschlagen, Formaldehyd zum Fixieren von Farbstoffen in der Weise zu verwenden, daß beispielsweise Hexamethylentetramin mit dem Farbstoff und dem Verdickungsmittel gemischt aufgedruckt wird, wobei beim Dämpfen der freiwerdende Formaldehyd den Farbstoff fixiert. Nachbehandeln von besonders unbeständigen Farbstoffen mit Formaldehyd wurde schon des öfteren behufs Erhöhung der Echtheit vorgeschlagen.

Im D. R. P. 286338 werden Zusätze für die Indigo-Gärungsküpe vorgeschlagen und zwar eiweißhaltige Stoffe wie Getreideeiweiß, Serum-

albumin, welche durch Behandlung mit schwachen Alkalien für die Küpenfärbung vorbereitet werden. Diese Substanzen sollen sich besser eignen als die früher verwendeten Malztreber.

Die Firma Wedekind in Uerdingen läßt sich im D. R. P. 289908 ein Verfahren zum Färben von kombinierten Beizen- und Küpenfärbungen schützen. Nach demselben werden dem alkalischen Vorölbade die Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe beigemischt, dann mit den Beizen in Gegenwart der Beizenfarbstoffe geklotzt. Das Verfahren ist eine Erweiterung der seinerzeit von Iljinsky in der Färber-Zeitung 1914, S. 238, behandelten gemischten Beizen und Färbeverfahren mit Küpenfarbstoffen, den labilen Farbstoff-Faser-Verbindungen, wie er sie genannt hat.

Die Erzeugung von Kakhitönen auf pflanzlicher Faser behandelt das engl. Patent 21087. Zu diesen Färbungen sollen Humusextrakte sowie Torfmoorauszüge verwendet werden und dieselben vermittelt einer Beize auf der Faser zur Fixierung gelangen.

Seide wird nach einer Mitteilung in dem Calico Printer 1916, S. 34/35, durch Behandeln mit Salpetersäure und nachfolgende Behandlung in ammoniakalischer Kupferlösung kakhifarben gefärbt.

Nach einem D. R. P. 292171 von Crone in Coesfeld werden Küpenfärbungen in der Weise reserviert, daß verdickte aromatische nitrosulfosaure Salze des Zinks, Mangans, Bleis und Kupfers auf das Gewebe aufgedruckt werden. Im darauffolgenden Färbebad verhindern dieselben das Anfärben durch Ausflockung der in kolloidem Zustande im Färbebad befindlichen Farbstoffleukoverbindung. Aromatische Nitrosulfosäuren wurden seinerzeit von Kalle & Co. in Biebrich zu ähnlichem Zweck verwendet. Die Salze derartiger Säuren mit Schwermetallen, deren anorganische Salze ja bekanntlich ebenfalls diesem Zwecke dienen, dürften zweifellos eine erhöhte Wirkung garantieren.

A. Diehl empfiehlt zum Reservieren von Anilinschwarz nach dem Prud'hommeverfahren  $\text{ZnO}$  neben essigsautem Natron, wobei offenbar großer Wert darauf gelegt wird, daß ersteres in der Druckfarbe außerordentlich fein verteilt ist, denn sonst wäre an der Sache kaum etwas Neues, da beide Substanzen längst diesem Zwecke dienen. (Färber-Ztg. 1916, S. 229.)

Caminada beschreibt im D. R. P. 289875 ein Verfahren, weiße Effektfäden in farbigem Gewebe in der Weise zu er-

zeugen, daß die zu diesem Effekte bestimmten Garne mit einem Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  vorbehandelt und in einem Bade von Kalziumazetat und Albumin nachbehandelt werden. Zuletzt folgt noch ein Bad von Natriumstannat, darauf ein solches von Ammoniumchlorid. Die so behandelten Garne färben sich nicht mehr an, da sie gewissermaßen vollkommen eingehüllt sind in reservierend wirkende Substanzen, doch dürfte der Arbeitsgang zur Ausführung in der Praxis nicht nur zu kostspielig, sondern auch viel zu zeitraubend sein.

Heermann regt die Frage des Zinnerersatzes bei der Seidenbeschwerung an und schlägt vor, auf dem schon betretenen Wege des Zinnphosphat-Silikat-Verfahrens weiter zu schreiten, um, wenn möglich, eine vollkommen zinnlose Beschwerung zu erzielen.

Zänker bearbeitet die Frage der Wirkung des Schwefels beim Färben mit Schwefelfarbstoffen. Aus früheren Arbeiten desselben Verfassers weiß man, daß ein gewisser Anteil des Schwefels der Schwefelfarben eine außerordentliche Rolle spielt. Man hat drei verschiedene Arten von S zu unterscheiden: 1. Mechanisch beigemischten S mit  $\text{CS}_2$  entfernbare. 2. Leicht oxydabler, labiler, reaktionsfähiger S, der durch Erhitzen an der Luft in Schwefelsäure übergeführt werden kann. 3. Fest gebundener, stabiler, wenig reaktionsfähiger S, der sich mit Chlorkalk in Schwefelsäure überführen läßt. Interessant ist hauptsächlich die zweite Form, der „schädliche S“, der den S-Farbstoffen die leichte Verwendbarkeit verleiht, denn Farbstoffe von dieser Form des S befreit, werden schwer löslich und färben schlecht. Behandlung mit Phenylhydrazin löst diesen S ebenfalls und erreicht man mit dieser Behandlung dasselbe, wie beim Erhitzen des Farbstoffes an der Luft. Dieser S ist in kolloider Form anwesend; diese Form scheint günstig beim Färbeprozess zu wirken. In der S-Schmelze scheint eine Dispergierung der S-Teilchen zu erfolgen, da der S des Handels diese Form nicht enthält. Die Adsorption der Farbstoffe von der Baumwollfaser wird zweifellos durch Vermittlung gerade dieses kolloiden S, wenn auch nicht ausschließlich bewirkt, doch befördert. Die Verfasser kommen auf Grund ihrer Arbeiten zum Schlusse, „daß in den schwarzen S-Farbstoffen es sich offenbar um eine feine Verteilung des S in dem eigentümlichen Farbkörper handelt, die aber anscheinend durch eine labile thiozon- oder polythiozonartige Bindung

an das eigentliche Chromophor erleichtert und unterstützt wird“. (Färber-Ztg. 1916, S. 13.)

Im D. R. P. 293 113 der Ges. für Chem. Industrie, Basel, wird ein Verfahren, bekannt gemacht zur Erzeugung grauer und schwarzer Färbungen durch Behandeln von Derivaten des Naphthazarins mit Reduktionsmitteln.

H. Pomeranz gibt in „Oesterr. Woll- u. Leinen-Industrie“ einen Ueberblick über die Küpenfarbstoffe im Druck. Nach einer kurzen Behandlung der älteren Verfahren kommt er auf die klassische Schlieper-Baum'sche Methode zu sprechen. Hier ist Alkali- und Reduktionsmittel getrennt, ersteres in der Druckfarbe, letzteres auf dem Gewebe untergebracht. Später, bei Anwendung der neuen Hydrosulfitpräparate (Rongalit usw.) war es möglich, sowohl Alkali als Reduktionsmittel in der Druckfarbe zu vereinigen, da die Wirkung der letzteren erst im Dampf zur Geltung kam. In umgekehrter Weise läßt sich blaue Ware in der Weise weiß ätzen, daß man verdicktes Rongalit aufdruckt, dämpft und das gebildete Indigoweiß in einem alkalischen Bade „abzieht“. Auch hier tritt wieder getrennte Wirkung von Reduktionsmittel und Lösungsmittel für die Leukoverbindung hervor; Haller hat in dem D. R. P. 194 878 seinerzeit durch die Vereinigung von Seife und Rongalit in der Druckfarbe diesen Aetzprozeß zu einer einheitlichen Arbeit vereinigt. Jedenfalls hängt in beiden Fällen der gute Ausfall von dem Dispersitätsgrad, in welchen die Teilchen des Farbstoffs durch den Reduktionsprozeß gebracht werden, ab. Eine stark alkalische Farbe läßt das Indigoweiß in grober Form auf der Faser liegen; die folgenden Waschoperationen, welche eine sukzessive Verdünnung der Leukoverbindung veranlassen, erhöhen auch den Dispersitätsgrad der Indigoweißteilchen, der sich bei Erreichung des für die Fixierung günstigsten Verteilungsgrades auf der Faser befestigt und reoxydiert. Schon Iljinsky fand (Färber-Ztg. 1914, S. 238), daß feine Indigosuspensionen sich auf der Faser befestigen lassen, so daß eine nachträgliche Behandlung mit Alkali-Hydrosulfit den Farbstoff nicht abzieht, vielmehr auf der Faser reduziert und dann beim Waschen echt fixiert. Auch Hydronblau läßt sich, wie Haller (Färber-Ztg. 1914, S. 8) seinerzeit zeigte, in schwach alkalischem Bade teilweise auf der Faser fixieren, so daß dem Alkali zweifellos eine dispergierende Wirkung zukommt.



Im Engl. Patent 7284 wird ein Verfahren zur Fixierung von Metallpulvern auf Geweben beschrieben. Es werden Phenol und Formaldehyd bei Anwesenheit von wenig Alkali erhitzt, nach dem Neutralisieren die Metallpulver mit dem entstandenen Produkt gemischt, aufgedruckt und durch Dämpfen fixiert. Die Vorbereitung der Gewebe in diesen Kondensationsprodukten befähigte zur Färbung in basischen und sauren Farbstoffen.

J. Barnes behandelt die Verwendung von Titanantnoxalat zur Fixierung basischer Farbstoffe. Titan hat bekanntlich eine starke Affinität zur Baumwollfaser, denn bei Reduktionen mit  $\text{TiCl}_2$  fixiert sich stets Ti auf der Faser, so daß wir hier sehr schön den Fall der Verdrängung eines Adsorbenten durch einen zweiten als Folge einer chemischen Umsetzung beobachten können. Titanantnat, das sich in orangegelben Tönen auf der Faser fixiert, befestigt basische Farbstoffe. Auch Alizarinfarben lassen sich in dieser Weise fixieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1916, S. 630.)

Ueber das Färben von Kunstseide berichtet Riesenfeld in der Färber-Ztg. 1916, S. 353. Das Färben dieser Fasern lehnt sich eng an die Färbung der Baumwolle an. Doch vertragen alle diese Produkte geringere Beanspruchung als Baumwolle. Am empfindlichsten scheint Chardonnetseide zu sein, da sie schon bei  $35^\circ \text{C}$  erweicht, während die Viskoseseide höhere Temperaturen verträgt. Die Affinität zu den verschiedenen Farbstoffklassen hängt von der Herstellungsweise ab. Chardonnetseide, aus Nitrozellulose hergestellt, hat hohe Affinität zu basischen Farbstoffen; Glanzstoff, mit Hilfe von Kupferoxydammoniak hergestellt, färbt sich gut in substantiven Farbstoffen, bedarf aber zum Färben in basischen Farbstoffen, wie bei Baumwolle, der Tanninvorbereitung. Diese Unterschiede, welche abhängig sind von der stärkeren oder geringeren Entfernung vom Charakter der Ausgangssubstanz, der Baumwolle, lassen sich zweifellos nur durch den verschiedenen inneren Aufbau der einzelnen Kunstprodukte erklären. Man hat nebenbei aber sicherlich die Wirkung aktiver chemischer Gruppen anzunehmen.

Zänker und Mann untersuchten die Schwächung von Baumwolle bei schwachsaurem Färben der Halbwolle. Zellulose hält hartnäckig Säuren fest. Sowohl bei Essigsäure als auch bei Schwefelsäure sind solche Adsorptionen bekannt. Erstere läßt sich selbst dann nicht entfernen, wenn die Faser in

einem auf  $150^\circ \text{C}$  erhitzten Luftstrom belassen wird; ebensowenig gelingt dies bei Anwendung überhitzten Wasserdampfes. Geschädigt wird die Faser allerdings durch diese Behandlung nicht. In nassem Zustande ist eine sichere Entfernung der Essigsäure möglich, in trockenem Zustande ist die Faser kaum säurefrei zu bekommen. Im Moment allerdings, wo die Struktur der Faser durch die hohe Temperatur beeinträchtigt wird, ist vollkommene Verflüchtigung nachzuweisen. Es scheint daher, daß das Festhalten der Säure mit dem feineren Aufbau der Faser im Zusammenhange steht. In Verbindung mit Wolle, in der Halbwolle, bewirkt sowohl Essigsäure als auch Ameisensäure, in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , bedeutende Schwächung der Faser, was durch die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erklärt werden kann. Man hat also auf diese Verhältnisse besonders bei der Appretur der Halbwolle zu achten. (Färber-Ztg. 1916, S. 355.)

Ueber die Theorie und Praxis der Holzfärberei berichtet Ferd. Moll. Man verwendet hierzu am besten kolloide Farbstoffe, welche durch die Athmosphärrillen zur Koagulation veranlaßt werden. Die in diesem Artikel niedergelegten Anschauungen über die Holzfärberei decken sich aber nicht mit den neueren Errungenschaften der Färberei der Zellulose. Hier wurde gezeigt, daß alle Kolloide die Zellulosemembran nicht zu durchdringen vermögen, daher nur Appositionsfärbungen geben. Das Holz ist nun aber aufgebaut aus lauter solchen Membranen, welche nebstdem noch inkrustierende Substanzen enthalten, welche dem Eindringen von Farbstoffen erhöhten Widerstand entgegensetzen. Der Verfasser spricht aber stets vom Vordringen der Farbstofflösung zu den inneren Teilen des Holzes. Es bestehen also hier noch gewisse Widersprüche mit den geläufigen Anschauungen über den Färbeprozess der Zellulose, welche zu beheben wünschenswert wäre. (Zeitschr. f. allg. Chemie 1916, S. 405.)

H. Pomeranz bearbeitet die Buntätz- und Reserveverfahren auf Indigo. Nach Erwähnen einiger älterer Verfahren mit Hilfe von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{MnCl}_2$  unter Zusatz von Ludigol der B. A. S. T. (m-nitro-benzolsulfosaures Na) verbreitet er sich über ein neues Verfahren D. R. P. 263 647, Gebr. Enderlin A. G., zu welchem neben Rongalit auch  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{SnCl}_2$  verwendet werden. Das Verfahren stellt eine Kombination des Rongalit-Aetzverfahrens mit dem Jeanmair'schen Verfahren

zur Fixierung von Indanthrenfärbungen dar. Nach Aufdruck der Farbe wird gedämpft, dann in 20° Be NaOH 70–80° C warm abgezogen. Die Umwandlungsprodukte des Indigos gehen in Lösung, während die mit in der Druckfarbe enthaltenen Indanthrenfarben fixiert werden. Man hat hier den interessanten Fall des Ersatzes eines Küpenfarbstoffes durch einen anderen vor sich. Es scheint, daß die Adsorption der bekannten Anthrachinonderivate energischer vor sich geht als die des Indigos. Jedenfalls wird hier eine Adsorptionsverbindung zugunsten der Bildung einer anderen gelöst. Man hat allerdings zu bedenken, daß das im Dampfe mit Rongalit und Leukotrop mit Hilfe von Zinkoxyd gebildete Umwandlungsprodukt des Indigos zur Faser nicht mehr die Affinität wie der unveränderte Farbstoff zeigt.

Ueber die Veränderung der färbenden Eigenschaften der Wollfaser schreibt ein mit G. P. signierender Verfasser in „Oesterreichs Wollen- u. Leinen-Industrie“ 1916, S. 124. Wolle erlangt durch die Behandlung mit Gerbstoffen und nachträgliche Behandlung in Metallsalzen die Eigenschaft, daß sie sich auch in basischen Farbstoffen gut färbt und die Affinität zu sauren Farben verliert.

#### *Appretur und Imprägnierung.*

E. Kraus bearbeitet die Verwendung basisch schwefelsaurer Tonerde in der Imprägnierungstechnik und im Zeugdruck. Er kommt zu dem Schlusse, daß zum Wasserdichtmachen der Stoffe nur sulfatfreie, essigsaurer Tonerde oder ameisensaure Tonerde zulässig sei. Die Anwesenheit von Sulfaten selbst in geringen Mengen, schwächt beim Imprägnieren die Faser beträchtlich. Auch

in anderer Hinsicht wird der Gehalt an Sulfaten vermieden werden müssen; es hat sich nämlich nach Versuchen des Verfassers gezeigt, daß bei Sulfaten eine Nachbehandlung in alkalischen Flüssigkeiten nötig ist, um möglichst die ganze Tonerde auf der Faser zu behalten, außerdem wird aus den Lösungen basischer Tonerdesalze Tonerde in kolloider Form von der Faser adsorbiert. Haller<sup>1)</sup> zeigte seinerzeit, daß Sulfate in Lösungen von Tonerdesalzen die hydrolytische Spaltung hintanhaltend, es daher nötig sei, bei Anwendung derartiger Beizen eine alkalische Passage folgen zu lassen, um möglichst viel Tonerde auf der Faser zu fixieren. Diese Passage ist nicht notwendig bei Lösungen basisch essigsaurer Tonerdesalze, bei denen die Tonerde in kolloider Form auf der Faser befestigt bleibt. Es würde sich also auch zu Imprägnierungszwecken die Anwendung dieser Form von Tonerdesalzen empfehlen. (Färber-Ztg. 1916, S. 241.)

Hermann Dutschke, Elberfeld, beschreibt im D. R. P. 285 023 ein Verfahren zur Erzeugung von Glanz auf baumwollenen Waren. Die Stoffe werden mit Lösungen von Salzen, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , Na-Azetat u. dergl. imprägniert, dann heiß kalandert. Dadurch werden die sich aus den Salzen bildenden Kristalle in den Faden hineingepreßt und erzeugen reflektierende Flächen, ähnlich der bekannten Riffelung mit gravierten Stahlwalzen. Jedenfalls hat man bei dem Verfahren dafür zu sorgen, daß Salze verwendet werden, die bei der heißen Kalandrierung nicht Säuren abspalten, will man nicht die Festigkeit der Ware aufs Spiel setzen.

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1912, 489.

## Ueber die kolloide Natur des Kolophoniums, I.

Von Ludwig Paul (Straßburg i. E.).

(Eingegangen am 13. Juli 1917.)

Das Kolophonium ist, wie die meisten Harze, noch niemals Gegenstand kolloidchemischer Untersuchungen gewesen, und daher auch in dem großen Sammelwerk von A. Tschirch<sup>1)</sup> die kolloide Natur desselben mit keinem Wort erwähnt. Auch Wo. Ostwald<sup>2)</sup> in seinem, die modernen Anschauungen der Kolloidchemie in überaus klarer und umfassender Weise reflek-

tierenden Werk, streift die Harze nur im Vorübergehen und rechnet sie den Isodispersoiden zu.

Erst die im Jahre 1913 von mir begonnenen Untersuchungen: Ueber wasserlösliche Harzsäuren, die in einer Reihe von Aufsätzen in der Chemischen Revue über die Fett- und Harzindustrie im Jahre 1914 erschienen, stellten auf S. 80 einen Vergleich mit der Stärke an. Dann später im Jahre 1915 wurde in der Seifensieder-Zeitung S. 237 die große Absorptionsfähig-

<sup>1)</sup> Tschirch, Harze und die Harzbehälter (1906).

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden und Leipzig 1916), 111.



keit der Kolophoniumsubstanz für Wasser bzw. deren Vermögen, Wasser kolloid zu binden, hervorgehoben, und damit die kolloide Natur als Grundlage für alle am Kolophonium zu beobachtenden, seine rätselhafte Natur bedingenden Erscheinungen, festgestellt. Inzwischen haben sich die kolloiden Erscheinungen an dieser Substanz in erstaunlicher Fülle vermehrt, so daß es geboten erschien, diese in einer zusammengefaßten Darstellung nach einem Prinzip zu beschreiben und damit gleichsam den Platz zu belegen der dem Kolophonium als organische Kolloidsubstanz zukommt.

Der kolloide Zustand ist ein allgemein möglicher Zustand der Materie (Ostwald S. 20) und das auf S. 15 aufgestellte Schema der dispersen Systeme zeigt allgemein den Weg an, auf dem ein gegebener Stoff in den kolloiden Zustand übergeführt werden kann.

Aber das trifft für eine Reihe namentlich organischer Kolloidsubstanzen, wie Leim, Eiweiß usw. nicht zu, da diese sich bereits in dem kolloiden Zustand befinden, der gewissermaßen der Ausdruck bzw. die Erscheinungsform ihrer an und für sich rätselhaften Materie ist. Noch mehr trifft letzteres beim Kolophonium zu, dessen Ausnahmestellung noch dadurch erhöht wird, daß es kolloide Lösungen, wie Leim, Eiweiß, oder den Uebergang eines zunehmenden Dispersionsgrades von groben Zerteilungen zu kolloiden Lösungen, wie Gold usw., nicht zeigt. Wenn nach einem Analogon gesucht wird, das hinsichtlich der äußeren Form wenigstens dem Kolophonium in seinem kolloiden Verhalten an die Seite gestellt werden kann, so ist es die von Wo. Ostwald auf S. 122 anschaulich geschilderte Kieselsäure, die in kristallisierter wasserfreier Form als Quarz auftritt, dann aber in einer Reihe von Substanzen, die bei abnehmender kristallinischer Struktur eine Wasseraufnahme bis zu 30—40 Prozent zeigen, um schließlich in das amorphe, aus einer alkalischen Kieselsäurelösung gefällte Laboratoriumspräparat, das sogenannte normale Kieselsäuregel, überzugehen. Damit ist eine Dispersoidreihe gegeben, die den Uebergang von grobdispersen, makroskopischen Kristallen bis zu typisch kolloiden Teilchen zeigt.

Das trifft äußerlich betrachtet durchaus für die Kolophoniumsubstanz zu, wenn die später zu beschreibende kristallisierte  $\gamma$ -Abietinsäure als absolute Kolophoniumsubstanz aus ihrer alkalischen Lösung gefällt wird und dadurch in kolloide  $\gamma$ -Pininsäure umgewandelt wird, oder umgekehrt letztere durch wasserentziehende

Mittel in allmählich immer kristallinischer werdende Produkte, die schließlich in die kristallisierte  $\gamma$ -Abietinsäure übergehen, übergeführt wird.

Diese vorerwähnten Beziehungen lassen es unzweifelhaft erscheinen, daß das Kolophonium den festen kolloiden Lösungen (Wo. Ostwald S. 120) zugerechnet werden muß.

Diesen aber und auch allgemein den Gelen gegenüber zeigt das Kolophonium charakteristische Unterschiede, die es zu einem neuen Typus fester kolloider Lösungen stempeln.

Wird eine alkalische Lösung des Kolophoniums mit Salzsäure versetzt, so wird gleichzeitig ein stöchiometrisch immer gleichbleibender Teil des Dispersitätsmittels mit gefällt und zwar in hochdisperser Verteilung, die der molekularen wenn nicht gleich, doch annähernd gleich kommt, so daß eine nahezu molekulare Vereinigung der hochdispers ausfallenden Kolophoniumsubstanz mit seinem ebenso hochdispers fallenden Dispersitätsmittel entsteht, die einer chemischen Verbindung wohl ähnlich ist, aber einer solchen nicht gleichkommt. Denn alle hierfür als Ausgangssubstanzen zu wählenden Präparate: Kolophoniumstücke,  $\gamma$ -Pininsäure, Sylvinsäure, Malysäure und  $\gamma$ -Abietinsäure sind chemisch gleichwertig und alle geben aus alkalischer Lösung gefällt die amorphe, in hochdisperser Verteilung mit ihrem Dispersitätsmittel sich befindliche  $\gamma$ -Pininsäure, die ihrerseits stets denselben Schmelzpunkt (75—76°) zeigt. Wäre das Wasser chemisch gebunden, so müßte damit ein Gleichgewichtszustand eingetreten sein. Das aber ist nicht der Fall.

Auf Grund des Wenzel'schen Gesetzes nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen festen und flüssigen Stoffen proportional der Berührungsfläche zu (Wo. Ostwald S. 60). Schon die Reaktionsfähigkeit eines mit ungeheurer Oberfläche versehenen kolloiden Systems erscheint demnach gesteigert; sie wird sich bei gleichzeitiger Anwesenheit eines zweiten kolloiden Systems mit hohem Dispersitätsgrad, in diesem Falle des gefällten Dispersitätsmittels, zu einer gegenseitigen chemischen Einwirkung steigern, die zu einer allmählichen, aber vollständigen Umwandlung der ursprünglichen Kolophoniumsubstanz führt. Das Wesentliche und Charakteristische des Kolophoniums liegt also nicht nur in der Fähigkeit, eine stets dem Gewicht nach gleichbleibende Menge seines Lösungsmittels zu fällen und zur kolloiden Verteilung zu bringen und vor allem auch fest-



zuhalten, sondern auch darin, hiermit die Grundlage für eine spätere gegenseitige Einwirkung zu schaffen: dabei wird der Schmelzpunkt der als Ausgangssubstanz gewählten  $\gamma$ -Abietinsäure von  $161-163^\circ$  auf  $75-76^\circ$  heruntergedrückt, den hohen Dispersitätsgrad der neu entstandenen, den ersten kolloiden Zustand darstellenden  $\gamma$ -Pininsäure, anzeigend, der allerdings auch durch das Wasser an sich stark beeinflusst, d. h. erniedrigt erscheint.

Wenn man sich auch hinsichtlich der Form, in der Wasser in der Kolophoniumsubstanz gebunden ist, keine klare Vorstellung machen kann, so viel steht fest, daß es auf keine Weise entfernt werden kann, ohne die Substanz größtenteils zu zerstören.

Dies alles zusammengekommen, zeigt das Kolophonium allen anorganischen und organischen kolloiden Substanzen gegenüber wesentliche Unterschiede, und stellt sich daher als neuen Typus einer festen kolloiden Lösung dar, deren geschmolzene Form die im Handel befindliche Substanz, sowohl das braunrot gefärbte, eine durchscheinende Masse bildende amerikanische, wie das hellgelbe, auch durchsichtige spanische (französische?) ist.

Die kolloiden Eigenschaften bleiben der Substanz erhalten, wenn diese mit Hilfe der Kolophonium-Harzseife in die ein feines weißes amorphes Pulver bildende Hauptschubstanz, in die  $\gamma$ -Pininsäure, übergeführt wird. Diese ist in dem Kolophonium bis zu 90 Proz. enthalten und besitzt einen Schmelzpunkt von ca.  $75-76^\circ$ , welcher mit demjenigen der Handelsware übereinstimmt, der für die feingepulverten großen und durchsichtigen Stücke bei  $74-76^\circ$  festgestellt wurde. Wird ein Teil der letzteren in eine kochende Sodalösung, aus einem Teil Ammoniaksoda und ca.  $20\frac{1}{2}-30$  Teilen Wasser bestehend, eingetragen, so findet zwar eine sichtliche Reaktion, aber keinerlei Kohlensäureentwicklung statt. Die saure Natur der Kolophoniumsubstanz oder der dieser gleich zu setzenden  $\gamma$ -Pininsäure ist so gering, daß sie nicht einmal Kohlensäure aus den Karbonaten zu verdrängen vermag, sondern sich wahrscheinlich begnügt, diese in die sauren Salze zu verwandeln. Beim Erkalten scheidet sich die Kolophon-Natronseife oder wie sie später genauer, um sie von anderen Harzseifen zu unterscheiden, als  $\gamma$ -Natronharzseife bezeichnet wurde, fast vollständig aus, infolge ihrer Schwerlöslichkeit in ca. 4—5 prozentiger Sodalösung. Durch diese Behandlung ist die Kolophoniumsubstanz in zwei Teile zerlegt worden. Außer

der bis 175 Proz. der angewandten Kolophoniumsubstanz ausmachenden, sich als schmierseifenähnliche Masse abscheidenden  $\gamma$ -Natronharzseife, die am besten auf einem Nesselfilter gesammelt wird, enthält das stark sodahaltige Filtrat die leichter löslichen Substanzen, die auf Zusatz von Salzsäure gefällt werden und als Kl-Substanz nicht nur die schon vorher im Kolophonium vorhandenen, sondern auch die bei der Behandlung mit kochender Sodalösung entstehenden Substanzen enthalten. Aus der abgeschiedenen  $\gamma$ -Natronharzseife, die vorteilhaft in einer gefärbten, mit Gummistopfen verschließbaren Glasflasche aufbewahrt wird und durch häufiges Schütteln von dem letzten Rest der Mutterlauge befreit werden kann, erhält man die  $\gamma$ -Pininsäure vom Schmelzpunkt  $75$  bis  $76^\circ$ , wenn deren wässrige Lösung mit Salzsäure gefällt wird. Da dieselbe Kochsalz und Chlorkalzium zu absorbieren vermag, ist ein nicht zu übertreibendes Auswaschen nur mit destilliertem Wasser bis zur Entfernung der Mineralsäure zulässig. Die abgequetschte oder auch abgepreßte Substanz darf nicht durch Erwärmen getrocknet werden. Die Ausbeute der lufttrockenen  $\gamma$ -Pininsäure beträgt ca. 90 Proz. des angewandten Kolophoniums und zeigt den richtigen Schmelzpunkt  $75-76^\circ$ . Wie bei den meisten Harzsubstanzen, sind auch hier zwei Schmelzpunkte zu beobachten. Der erste liegt bei  $70-71^\circ$ , wobei die Substanzprobe eine durchscheinende, homogen zusammengeschmolzene Masse bildet; der zweite ( $75-76^\circ$ ) ist an der Bildung einer aus durchsichtigen Tropfen bestehenden Tropfenkette erkenntlich. Bei der Elementaranalyse wurden  $C = 77,97$ ,  $H = 9,61$ ,  $O = 12,42$  gefunden. Beide Substanzen, die  $\gamma$ -Natronharzseife sowohl, wie die  $\gamma$ -Pininsäure sind nicht unzersetzt aufzubewahren; namentlich letztere zeigt schon nach einigen Wochen durch einen sich immer mehr steigenden Schmelzpunkt eine fortlaufende Zersetzung an, die die Substanz unter dem Einfluß des kolloid gebundenen Wassers erleidet.

Erscheint durch die vorher beschriebene alkalische Behandlung die kolloide Natur des Kolophoniums in keiner Weise gestört, im Gegenteil, wird diese erneut den davon befreiten Substanzen, wie an der später zu erörternden  $\gamma$ -Abietinsäure zu zeigen ist, durch alkalische Behandlung wieder zugeführt, so übt eine Behandlung mit Alkohol die gegenteilige Wirkung aus. Da nun in den meisten Fällen zur Trennung der namentlich im amerikanischen Kolophonium enthaltenen Bestandteile Alkohol ver-



wandt wird, so ist es weiter nicht verwunderlich, daß infolge der wasserentziehenden Eigenschaften des Alkohols die große Adsorptionsfähigkeit des Kolophoniums zerstört wird und damit deren Fähigkeit, das Wasser kolloid zu binden.

Von dem Bestreben geleitet, die ursprünglich im Kolophonium anzunehmende amorphe Substanz durch eine Alkoholbehandlung zu reinigen und eine neutrale indifferente Harzsubstanz zu entfernen, deren Vorhandensein die amorphe Kolophoniumsubstanz hindere, kristallinisch bzw. kristallisiert aufzutreten, hat man der Natur des Kolophoniums Gewalt angetan. Schon vor 80—90 Jahren glaubte Unverdorben<sup>3)</sup> (1824—1832), die von ihm gefundene amorphe Pininsäure durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol von der schwerer löslichen und kristallinischen Sylvinsäure trennen zu müssen. Auf dieser Grundlage sind schließlich alle weiteren Arbeiten, auch diejenigen Tschirch's (S. 650), aufgebaut, da es belanglos ist, wenn Maly an die Stelle der kristallinischen Sylvinsäure die bei 135° schmelzende, aber besser kristallisierte Abietinsäure (sogen. Maly-Säure, Tschirch S. 663) setzt, die von Tschirch mit Hilfe seiner rationell aufgebauten Ausschüttelungsmethode in drei, von ihm für Isomere gehaltenen,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Abietinsäuren zerlegt werden kann, deren Schmelzpunkte allerdings ziemlich nahe, bei ca. 155°, zusammenfallen<sup>4)</sup>.

Die Bedeutung der Arbeiten Unverdorben's, der als der erste eine amorphe Harzsäure, die Pininsäure und deren Umwandlungsfähigkeit in die kristallinische Sylvinsäure mittelst Alkohol erkannte, bleibt auch dann erhalten und grundlegend, wenn diesen Beobachtungen eine falsche Auslegung gegeben wurde. Denn die Pininsäure und die Sylvinsäure werden nicht voneinander getrennt, ebensowenig ein von fast allen Forschern beobachtetes neutrales und indifferentes Harz entfernt, um die Pininsäure in die Sylvinsäure oder in die Malysäure bzw. in die drei Isomeren  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Abietinsäuren zu verwandeln, sondern es verliert die Pininsäure durch die Alkoholbehandlung allmählich ihre kolloide Fähigkeit und verwandelt sich dabei zunächst in die mit geringerer kolloider Fähigkeit behafteten, nunmehr kristallinischen Sylvin- und Malysäuren, um schließlich in die

deutlich kristallisierte Abietinsäure überzugehen, die, weil ihr keine Spur eines kolloiden Zustandes mehr anhaftet, als absolute Kolophoniumsubstanz zu bezeichnen ist. Diese ist wasserfrei und unbegrenzt hinsichtlich der Zeit aufzubewahren, weil das zersetzende, kolloid gebundene Wasser fehlt.

Die Beobachtungen Unverdorben's konnte ich bis auf das neutrale indifferente Harz bestätigen und erachte es als selbstverständlich, daß der Name Pininsäure für die amorphe und eigentliche Grundsubstanz erhalten bleibt.

Auf Grund der vorher angedeuteten Arbeiten hat sich die Vorstellung über die Natur des Kolophoniums nicht von der Annahme eines indifferenten Harzes trennen können, in dem die hochschmelzenden Abietinsäuren gewissermaßen eingebettet oder gelöst seien.

Der Irrtum, dem alle Forscher auf diesem Gebiete verfallen sind, erklärt sich aus der einseitigen Stellung, mit der sie das Kolophonium mehr als chemische Substanz betrachteten und dessen physikalische Natur außeracht ließen, die nur amorphe, mit kolloid gebundenem Wasser behaftete Substanzen kennt, die bei der Behandlung mit Alkohol zum Teil schmierhaft werden, aber nichts weiter sind als eine durch Wasser und namentlich durch Alkohol flüssig gewordene kolloide Lösung. Namentlich gilt dies von der von Tschirch benutzten Ausschüttelungsmethode, die nur dann rationell erscheint, wenn, wie zu erwarten war, diese Schmieren bei der Behandlung einer ätherischen Kolophoniumlösung der Reihe nach mit einprozentiger Ammoniumkarbonat-, dann Soda- und schließlich Kalihydratlösung, vermieden wurden. Dies geschah aber nicht, da sich aus den bei der Behandlung mit einprozentiger Ammoniumkarbonatlösung erhaltenen Substanzen durch Alkohol nach einigem Stehen reichlich braune Schmieren abschieden (Tschirch S. 651). Wie sollte auch ein neutrales und indifferentes Harz selbst bei 600 maliger Ausschüttelung mit einprozentiger Ammoniumkarbonatlösung in so reichlicher Menge in Lösung gehen? Die Bildung der bei der Alkoholbehandlung gleichzeitig beobachteten Kristalle geschah nur durch Wasserabgabe, und der dadurch entstandene verdünntere Alkohol bildete mit dem Rest der Substanz eine kolloide Lösung, die nur einzutrocknen braucht, wozu allerdings eine lange Zeit gehört, um wieder brauchbare Ausgangssubstanz zu sein; noch besser ist eine erneute Lösung in Alkali. Von der Richtigkeit meiner Auffassung kann man sich leicht durch Ueber-

<sup>3)</sup> Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter (1906), 626.

<sup>4)</sup> Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter (1906), 660.

gießen einer breiigen Paste der anfangs beschriebenen  $\gamma$ -Pininsäure mit Alkohol überzeugen. Diese fließt dabei vollständig zusammen und bildet eine leicht knetbare Substanz bei Handwärme, mit der gute Abdrücke und Abgüsse eines Gebisses z. B. erhalten werden können. Diese plastische Masse riecht stets nach Alkohol, aber es sind Jahre notwendig, so viel davon zu entfernen, daß die Substanz wieder bröcklich wird. Der letzte Rest Alkohol wird erst bei gelinder Wärme entfernt, eine bei ca.  $135^{\circ}$  ähnlich der Malysäure schmelzende Harzsäure zurücklassend.

Aber auch andere organische Lösungsmittel wie Aether, Petroläther, werden von der Kolophoniumsubstanz absorbiert und hartnäckig festgehalten. Als ich eine wässrige Lösung der  $\gamma$ -Natronharzseife mit Aether ausschüttelte, um dadurch eine, den klebrigen Charakter der Harzseife bedingende Substanz zu entfernen, bemerkte ich eine über das gewöhnliche Maß hinausgehende, mehr als reichliche Absorption des Aethers. Die aus einer derartigen ätherhaltigen Lösung mittelst Salzsäure fällbare  $\gamma$ -Pininsäure wurde in eigentümlichen bizarr gestalteten Gebilden von weicher Konsistenz, ohne flüssig oder plastisch zu sein, erhalten, die ich als: „kristallisierte“ kolloide Lösungen — so paradox dies auch klingen mag — bezeichnen möchte. Namentlich die Petroleumkohlenwasserstoffe, speziell die des tiefsiedenden Petroläthers neigen zur Bildung derartiger Substanzen.

Auch die ätherhaltige Substanz braucht viele Monate, um nur die Hauptmenge des Aethers zum Verdampfen zu bringen. Bei jedem erneuten Durchreiben tritt wieder Aethergeruch auf. Die schließlich hinterbleibende Substanz ( $\gamma$ -Pininsäure) hat ihren Schmelzpunkt auf  $85$  bis  $87^{\circ}$  erhöht. Das Mißlingen der Alkoholbehandlung veranlaßte Tschirch, die Behandlung seiner mit Ammoniumkarbonat erhaltenen Substanz mit Petroläther zu versuchen, um die oben geschilderten „Schmier“ zu entfernen. Es ist auf S. 652 und 653 seines großzügig angelegten Werkes interessant zu lesen, wie hierbei die angewandte Substanz in Form firnisartiger Schmier erneuert und wie es scheint mehr als durch Alkohol zerfloß.

Diese und andere noch zu besprechende Beispiele zeigen die Mannigfaltigkeit der kolloiden Erscheinungen der Kolophoniumsubstanz, die sich nicht mit der Aufnahme ganz bestimmter Mengen Wasser und Kohlenwasserstoffe begnügt, sondern noch befähigt ist, in diesem kolloiden Zustande weitere Mengen anderer

organischer Verbindungen zu absorbieren und festzuhalten. Dadurch erklärt sich zum großen Teil die dieser Substanz anhaftende Rätselhaftigkeit.

Es geht aber auch daraus mit Sicherheit hervor, daß für das Kolophonium und die sich davon ableitenden Harzsubstanzen die Anwendung der sonst bei organischen Arbeiten üblichen Lösungsmittel, namentlich bei höherer Temperatur, nicht am Platze ist, da man stets gewärtig sein muß, neue Substanzen zu erhalten, die den Gang der Untersuchung erschweren und die Natur der ursprünglichen vollständig verdecken. Ja selbst eine über das Maß hinausgehende Verdünnung mit destilliertem Wasser kann die Umwandlung einer bei ca.  $100^{\circ}$  schmelzenden Substanz in eine solche bei  $120^{\circ}$  schmelzend veranlassen. Konzentriertes Alkali, z. B. zehnprozentige Sodaaflösung, läßt die kolloiden Harzsubstanzen meist unverändert, nicht aber verdünnte. Erwärmt darf nur dann werden, wenn man des beabsichtigten Effekts sicher ist, wie z. B. bei der Bildung der  $\gamma$ -Natronharzseife. Kurz, jede einfachste Operation, deren Wirkung man nicht genau kennt, bedarf zur Feststellung eines eingehenden Studiums, wobei die geringste Veränderung, z. B. das Auftreten einer opalisierenden Trübung beobachtet und in Betracht gezogen werden muß. Erst auf dieser Grundlage sind die Harzsubstanzen willig und folgen den Richtungen, die zu gehen man ihnen zuwies. Denn die Kolophoniumsubstanz ist in doppeltem Sinne eine fließende. Nicht nur, daß sie meistens gewaltsam gezwungen wird, den lebenden Pflanzenorganismus fließend zu verlassen, auch ihre innere Bewegungsfähigkeit kommt nicht eher zur Ruhe, bis ein den fossilen Harzen, wie z. B. dem Bernstein, ähnlicher Zustand erreicht ist.

Durch die Anwendung zweier, für gewöhnlich nicht in den wissenschaftlichen chemischen und pharmazeutischen Laboratorien besonders geachteter Substanzen, Petroleum und kalkhaltiges Leitungswasser — ist es mir möglich gewesen, den Veränderungen der Kolophoniumsubstanz in ihrem gesetzmäßigen Verlaufe zu folgen und damit einige Klarheit über dessen wirkliche Natur zu erlangen. In neuerer Zeit gesellt sich dazu die von Tschirch gefundene Methode der Bleiazetatfällung in alkoholischer Lösung (Tschirch S. 653), die er nach dem Fehlschlagen der Alkoholkristallisation und der Petrolätherbehandlung benutzt, um aus der durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erhaltenen Substanz zwei hochschmelzende Harz-



säuren, die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Abietinsäuren, die also für isomer angenommen werden, voneinander zu trennen.

Die  $\alpha$ -Abietinsäure (Schmelzpunkt 143 bis 150°) wird hierbei als weißer voluminöser und gelatinöser Niederschlag gefällt, der anfangs gelblich, sich erst später bei genügendem Zusatz des Fällungsmittels in den weißen Niederschlag umwandelt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß Tschirch ein Gemenge unter Händen hatte, und neben der von ihm angenommenen  $\alpha$ -Abietinsäure noch  $\gamma$ -Pininsäure durch die stark verdünnte Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt wurde, die ihrerseits allerdings eine rein weiße und voluminöse Fällung in alkoholischer Lösung durch eine ebensolche basisch essigsäure Bleiazetatlösung erleidet. Aus dem alkoholischen bleihaltigen Filtrat wird die  $\beta$ -Abietinsäure (Schmelzpunkt 145—153°) als lockeres gelbliches Pulver erhalten. Diese Angaben haben mich veranlaßt, einer Reihe von Substanzen die  $\beta$ -Vorzeichnung zu geben ( $\beta$ -Pininsäure,  $\beta$ -K Lw-Harzsäure), die ihren sonstigen Eigenschaften zufolge, zu denen vor allem die stark saure Natur und die damit verbundene hohe Seifenzahl (Tschirch S. 660) gehört, den Substanzen der  $\alpha$ -Reihe, also speziell der von Tschirch gefundenen  $\alpha$ -Abietinsäure, gleichzusetzen wären. Da aber diese Substanzen Umwandlungsprodukte sind, die erst während der 600 maligen Ausschüttelungen entstehen, können sie auch nicht isomer sein und ihre Bezeichnung Abietinsäure muß zukünftig einer anderen Platz machen. Man vergleiche die Schwierigkeiten, die Tschirch (S. 654) beschreibt, um einigermaßen für die Analyse geeignetes Material zu erhalten, welches, nach seinen Angaben (S. 654), bei längerem Stehen in alkoholischer Lösung wieder braune Schmierer absetzte, und bewies, daß das kolloid gebundene Wasser noch nicht entfernt war und wie ich zuversichtlich

behaupten kann, auf diese Weise aus den vorher entwickelten Gründen überhaupt nicht zu entfernen ist. Dementsprechend sind die analytischen Daten der Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  angepaßt (S. 655) oder deren Unsicherheit (S. 659) durch die Anwendung des Wortes „scheint“ zum Ausdruck gebracht. Es liegt mir durchaus fern, die mühevollen Arbeiten Tschirch's herunterzusetzen, namentlich da es ihm durch die Anwendung der Bleiazetatfällung gelang, die Grundlage zu schaffen, auf der allein es mir möglich war, die Existenz dreier Körperklassen zu begründen, die allerdings nicht in den hochschmelzenden  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Abietinsäuren, sondern in den tiefschmelzenden  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pininsäuren zu suchen sind, die, wie ich annehme, durch Aufnahme kolloid gebundenen Wassers aus ersteren entstanden zu denken sind. Aber es ist ein Irrtum Tschirch's, diese von ihm als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Abietinsäure bezeichneten Substanzen als präexistierend in Verbindung mit einem indifferenten Harz anzunehmen, vielmehr hat sich als unzweifelhaft erwiesen, daß diese erst und zwar in Form der tiefschmelzenden kolloid gebundenes Wasser enthaltenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pininsäure aus der Grundsubstanz des Kolophoniums, der  $\gamma$ -Pininsäure, bei jeder alkalischen Behandlung, ja schon durch größere Mengen kalkhaltigen Wassers gebildet werden. Der experimentelle Beweis ist leicht durch die Anwendung reiner und einheitlicher  $\gamma$ -Pininsäure zu erbringen, wenn diese in ätherischer Lösung nach Tschirch mit Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt wird. Die daraus mittelst Salzsäure gefällten Harzsäuren gehen zum großen Teil im Gegensatz zur  $\gamma$ -Pininsäure durch Leitungswasser in Lösung und werden daraus durch geringe Mengen Salzsäure als bei 100 bis 110° schmelzende Substanzen gefällt. In weiterer Verfolgung dieser Beobachtung habe ich drei Gruppen von Harzsubstanzen aufstellen können:

$\gamma$ -Pininsäure	$\alpha$ -Pininsäure	$\beta$ -Pininsäure
Hauptkolophoniumsubstanz;	1. Umlagerungsprodukt;	2. Umlagerungs- bzw. Oxydations-
Schmelzpunkt 75—76,5°	Schmelzpunkt 85—87°	produkt; Schmelzpunkt 102°
	$\alpha$ -K Lw	$\beta$ -K Lw
	100—105°	120—123°
Alkoholische Bleiazetatlösung fällt die alkoholischen Lösungen:		
weiß	nicht	gelblicher Niederschlag

Auch die durch Behandlung mit Alkohol von allen Nebenbestandteilen und somit auch von den leichter löslichen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pininsäuren befreite Malysäure<sup>5)</sup>, die als die in der Mitte zwischen der das Höchstmaß kolloid gebundenen

Wassers enthaltenden  $\gamma$ -Pininsäure und der als absolute Kolophoniumsubstanz keinen kolloiden Zustand mehr darstellenden  $\gamma$ -Abietinsäure

<sup>5)</sup> Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter (1916), 661.

stehende Etappe zu betrachten ist, hat Tschirch 150mal ausgeschüttelt (Tschirch S. 651), in der Hoffnung einer schnelleren Abnahme der durch Ammoniumkarbonat extrahierbaren Harzsäuren. Da aber nach dem 150. Male der Ausschüttelung diese Abnahme nicht eintrat, wurde der Versuch als aussichtslos aufgegeben.

Es kann nach allem wohl als sicher gelten, daß die durch Ammoniumkarbonat aus dem Kolophonium oder der durch Reinigungsprozesse, wie Behandeln mit 70prozentigem Alkohol erhaltenen Malysäure oder mit Hilfe der  $\gamma$ -Natronharzseife darstellbaren  $\gamma$ -Pininsäure, abscheidbaren Harzsäuren, die sogenannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Abietinsäuren, nicht vorgebildet im Kolophonium und dessen daraus erhältlichen Präparaten enthalten sein können, sondern sich erst während des Ausschüttelns bilden und daher mit der später zu beschreibenden, als absolute Kolophoniumsubstanz bezeichneten  $\gamma$ -Abietinsäure nicht isomer sein können.

Um letztere zu erhalten, schüttelt Tschirch die restierende ätherische Kolophoniumlösung (Tschirch S. 657) mit einprozentiger Sodaauslösung aus. Es ist bezeichnend, daß er dazu nur 20 Ausschüttelungen nötig hat, weil die  $\gamma$ -Pininsäure, die er in Form ihrer Natronharzseife in Lösung bringt, nicht erst gebildet werden muß, sondern vorhanden ist. Es ist selbstverständlich, daß sich hierbei ebenfalls wieder die als Umwandlungsprodukte der  $\gamma$ -Pininsäure bezeichneten Harzsäuren: die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pininsäure bilden werden, natürlich nur in viel geringerer Menge, da nur eine 20 malige Behandlung vorliegt. Ein von Tschirch unter Zuhilfenahme von alkalischer Bleiazetatlösung (Tschirch S. 658) angestellter Versuch verlief ergebnislos, ist aber kein Beweis für die Abwesenheit gelblich ausfallender geringer Mengen der  $\beta$ -Verbindung. Zudem ist der Versuch diesmal in anderer Weise, nämlich in alkalischer Lösung ausgeführt worden, während früher die alkoholischen Lösungen der freien Harzsäuren zur Anwendung kamen; das scheint mir nicht gleich zu sein. Zwar hat das Studium der Einwirkung von Chlorkalziumlösung oder stark kalkhaltigen Leitungswassers auf eine  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung unzweifelhaft ergeben, daß der Prozeß der Umbildung bzw. der Fällung durch Metallsalzlösungen ein äußerst komplizierter ist und letzten Endes zu einer petroleumlöslichen Kalkverbindung führt, die nach der Behandlung bei einer bei ca. 340° liegenden Temperatur die Fähigkeit erlangt, Kohlenwasserstoffe in Form einer kautschukähnlichen Substanz kolloid

zu binden. Ähnlich werden die Bleisalze sich verhalten. Sicher ist, daß die Einwirkung alkoholischer Bleiazetatlösung auf die alkoholischen Lösungen der Harzsubstanzen nicht durch den einfachen Vorgang eines leicht- und schwerlöslichen Bleisalzes erklärt werden können. Es sind mir Fälle bekannt, daß anfängliche Fällungen bei geringem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder in Lösung gingen; ferner, daß aus wasserlöslichen, bei ca. 120—124° schmelzenden Substanzen solche bei 205—210° in Form einer aus braunschwarzen Tropfen gebildeten Tropfenkette schmelzende übergeführt werden können. Die Versuche darüber sind erst begonnen und bilden wieder ein Kapitel in bezug auf die Umbildungsvorgänge, denen die Harzsubstanzen infolge ihres wechselnden Verhaltens, einmal in Form kolloider Lösungen oder als absolute Harzsubstanzen aufzutreten, unterworfen sind. Es scheint nach allem dem Bleiazetat, in alkoholischer Lösung auf die freien Harzsäuren einwirkend, die Fähigkeit zuzukommen, den Harzsubstanzen ihre kolloide Fähigkeit zu nehmen. Diese Andeutungen sollen nur die Unsicherheit der Bleisaltztrennung vor Augen führen und nicht als endgiltige Ergebnisse zu betrachten sein. Da nun auf Grund meiner früheren Auseinandersetzungen die Umwandlung und Ueberführung der kolloid gebundenes Wasser enthaltenden Kolophoniumsubstanz oder dieser gleichkommenden  $\gamma$ -Pininsäure in die als absolute Harzsäure anzunehmende  $\gamma$ -Abietinsäure chemisch betrachtet darauf hinauskommt, das gebundene Wasser zu entfernen, so würden möglicherweise zu der nur unter großen Verlusten ausführbaren Alkoholbehandlung die Bleiazetatfällung in alkoholischer Lösung treten.

Nochmals sei darauf hingewiesen, daß die ätherische Kolophoniumlösung nach 600 maliger Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonat, bei der schon reichlich braunen Schmieren bei nachfolgender Alkoholbehandlung auftraten, die erneute Sodaausschüttelung bei gleicher Nachbehandlung diese Schmieren abermals zeigte (Tschirch S. 657). Diese sind, wie ich schon oben auseinandersetzte, nur als Ausdruck der Widerstandsfähigkeit der Kolophoniumsubstanz zu betrachten, mit der diese jeder Störung ihrer kolloiden Natur entgegentritt.

Die Beimengung eines neutralen indifferenten Harzes gilt danach als abgetan. Die durch Sodaausschüttelung erhaltene  $\gamma$ -Abietinsäure schmilzt bei 153—154°; erst die durch



Vakuumdestillation gereinigte zeigte den Schmelzpunkt  $161^{\circ}$ .

Die nächstliegende Methode der Wasserentfernung böte unzweifelhaft eine Behandlung bei höherer Temperatur. Aber es ist ja bekannt, daß die Kolophoniumsubstanz sich lieber zerstören läßt und Harzöl bildet (Tschirsch S. 674—675), ehe sie in glatter Weise das kolloid gebundene Wasser abgibt. Dieses muß demnach in einer Form, wenn auch nicht chemisch, gebunden sein, die ihre ureigene Natur als kolloide Lösung zum Ausdruck bringt, deren energische Störung von einem Zerfall des Moleküls begleitet ist. Es wird demnach die Störung eines auf physikalischer Grundlage beruhenden Verhältnisses zwischen der chemisch als absolute anzusehenden Kolophoniumsubstanz und Wasser den Zerfall auch in chemischer Beziehung nach sich ziehen. Vielleicht ist in diesem Verhältnis das Wesen der kolloiden Erscheinungen an der Kolophoniumsubstanz als neuer Typus einer festen kolloiden Lösung zu suchen. Eine scheinbare Ausnahme macht, in dieser Hinsicht das Verhalten des Kolophoniums oder der  $\gamma$ -Pininsäure, wenn diese in Form ihrer Petroleumlösung destilliert, also erhitzt wird.

Kolophonium wie die  $\gamma$ -Pininsäure zeigen eine große Löslichkeit in Petroleum in der Kälte, die derjenigen des Zuckers in Wasser gleichkommt. Schon ein Teil Kolophonium mit  $1-1\frac{1}{2}$  Teilen Petroleum in einer Reibschale gut verrieben, bildet eine sirupartige Lösung, die sich leicht durch Nessel von dem geringfügigen Rückstand, der für große und durchsichtige Stücke ca. 1 Proz. beträgt, abfiltrieren läßt. Durch Nachwaschen anfangs mit Petroleum, später mit Petroläther, läßt sich der Rückstand (KR), dessen Menge bis zu 86 Proz. steigen kann, zwischen Zeitungspapier abpressen und bildet dann ein leichtes grauweißes oder schwach gelblich gefärbtes Pulver.

Die Petroleumlösung, selbst die mit Petroläther, bleibt bei Anwendung großer Kolophoniumstücke für einige Zeit klar: Aber nach längerem Stehen und namentlich bei erneutem Petrolätherzusatz scheiden sich geringe Mengen des KR-Rückstandes ab, als Ausdruck eines unentwegt fortschreitenden Umwandlungsprozesses, der sich durch die Zunahme des petroleumunlöslichen KR-Rückstandes kennzeichnet und kontrollieren läßt. Die Destillation des Petroleumfiltrats erfolgt in normaler Weise bis etwa  $300-310^{\circ}$ . Danach tritt sogenanntes Sprätzen ein infolge explosionsartig entweichen-

den Wassers. Zeigten die Destillate bis zu dieser Temperatur ein mehr dem Petroleum verwandtes und hinsichtlich der Farbe wie dieses ein farbloses Ansehen, so tritt nach  $310-320^{\circ}$  bis etwa  $350^{\circ}$  ein dickflüssigeres, gelbgefärbtes Oel auf, das ich in meiner ersten Abhandlung darüber mit „leichter Balsam“ bezeichnete<sup>6)</sup>. Die Entstehung dieses Destillats ist mit steigender Temperatur verbunden, die eine Höhe von  $360^{\circ}$  erreichen kann. Dann fällt das Thermometer trotz größerer Wärmezufuhr und geht bis auf  $310^{\circ}$  herunter, wobei ein dem Harzöl ähnliches schwerflüssiges bis zähes Destillat erhalten wird, der „schwere Balsam“.

Aus dem leichten Balsam scheiden sich nach monatelangem Stehen bei Zimmertemperatur konzentrisch gruppierte bis 1 cm lange spießige Kristalle ab, die oftmals und nach jahrelangem Stehen die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Aber auch der schwere Balsam zeigt dieselben Kristallisationserscheinungen nach jahrelangem Stehen. Nach Entfernung des Destillats durch Ablaufen, Ausbreiten der Kristalle auf Papier usw., kann der anhaftende Rest durch vorsichtige Behandlung mit Petroläther entfernt werden. Die chemische Zusammensetzung ergab bei der Analyse: 74,52 Proz. C, 8,81 Proz. H, 16,66 Proz. Sauerstoff. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei  $150-159^{\circ}$  und glich der Bildung einer wirklichen Lösung, die allmählich in den unteren Teil des Schmelzpunktröhrchens abfloß; ein Erstarren derselben durch Abkühlung und Stehen wurde bisher nicht wahrgenommen. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol bei gelindem Erwärmen und kristallisiert aus der Lösung beim Erkalten wieder in großen spießigen Kristallen. Wird aber die Lösung gekocht und dabei etwas eingedampft, so tritt eine Scheidung in zwei Schichten ein. Aus der unteren, also schwereren, infolge ihres Gehalts an Kohlenwasserstoffen auch öligere Abscheidung, kristallisiert die  $\gamma$ -Abietinsäure in kleinen farblosen, bei  $161-163^{\circ}$  schmelzenden Blättchen.

Die großen spießigen Kristalle sind demnach als eine Kohlenwasserstoffverbindung der  $\gamma$ -Abietinsäure anzusehen, die so wenig stabil ist, daß schon eine kochende alkoholische Lösung deren Zersetzung herbeiführt. Von einer chemischen Verbindung kann daher kaum gesprochen werden, auch der Vergleich mit dem Kristallwasser reicht nicht aus, da in diesem Fall die geschmolzene Substanz wieder erstarren müßte. Daher ist deren Zustandekommen nur

<sup>6)</sup> Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1914, S. 38.

auf der Grundlage der kolloiden Fähigkeit zu erklären, die bei den Harzsubstanzen auch gegenüber den Kohlenwasserstoffen des Petroleums in die Erscheinung tritt und zwar diesmal in Form ausgesprochener Kristalle, die als der Typus „kristallisierender“ kolloider Lösungen aufzufassen sind. Während also die Bindung des Wassers als Dispersitätsmittels nur zu der amorph auftretenden Form, die ich als  $\gamma$ -Pininsäure beschrieb, führt, bleibt im analogen Falle bei der Verwendung hochbindender Kohlenwasserstoffe die kristallisierte Form der  $\gamma$ -Abietinsäure nicht nur erhalten, sondern tritt in gesteigertem Maße hervor. Der Vorgang ist in beiden Fällen derselbe und immer auf die Fähigkeit der wasserfreien Kolophoniumsubstanz zurückzuführen, einen Teil seines Dispersitätsmittels in Form einer festen kolloiden Lösung zu fällen und festzuhalten, diesmal in Form ausgesprochener Kristalle.

Beim Erwärmen treten wirkliche Lösungen ein, die nicht mehr zur Kristallisation zu bringen sind. Auch sonst ist die Bildung der Kristalle in ein gewisses Dunkel gehüllt, nicht nur durch die lange Zeit der Abscheidung, sondern vor allem durch die Unmöglichkeit, deren Bildung direkt durch Erhitzen der Kolophoniumsubstanz mit einer über 300° siedenden Petroleumfraktion zu bewirken. Das gleiche gilt von dem Erhitzen einer Kolophon-Petroleumlösung, aus der die Fraktion bis 310° entfernt wurde, am Rückfluß kühler.

Beide Substanzen, die  $\gamma$ -Abietinsäure und deren Kohlenwasserstoffverbindung, sind unbegrenzt, hinsichtlich der Zeit unzersetzt aufzubewahren. Durch Verkochen einer alkoholischen Lösung mit fünfprozentiger Sodalösung bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols bildet sich die  $\gamma$ -Natronharzseife, aus der die  $\gamma$ -Pininsäure vom Schmelzpunkt 75—76° abgeschieden werden kann. Da nun umgekehrt die  $\gamma$ -Pininsäure, wie das Kolophonium, bei der Destillation ihrer Petroleumlösung wieder in die  $\gamma$ -Abietinsäure bzw. deren Kohlenwasserstoffverbindung zurückverwandelt wird, so ist dadurch nicht nur die Identität der  $\gamma$ -Pininsäure mit der Grundsubstanz des Kolophoniums gegeben, sondern auch das Verhältnis zwischen  $\gamma$ -Pininsäure und  $\gamma$ -Abietinsäure als einer kolloid gebundenes Wasser enthaltenden Substanz zu seiner absoluten, d. h. in ihrem kolloiden Zustande gestörten und daher wasserfreien Substanz einwandfrei festgestellt. Leider sind die Ausbeuten nur sehr gering und betragen nur mehrere Prozente der angewandten Kolophoniumsubstanz.

Der größte Teil wird, wie ich schon andeutete, in Harzöl zersetzt.

$\gamma$ -Pininsäure und  $\gamma$ -Abietinsäure sind demnach als die äußersten Punkte einer Reihe zu betrachten, die mit der  $\gamma$ -Pininsäure als wasserreichste das Höchstmaß kolloid gebundenen Wassers enthaltenden Substanz beginnend über die Sylvinsäure und Malysäure, mit geringerem Wassergehalt zur wasserfreien, ihrer kolloiden Fähigkeit beraubten  $\gamma$ -Abietinsäure führt. Da also in der  $\gamma$ -Pininsäure die kolloide Fähigkeit in bezug auf Wasser am stärksten ausgebildet ist, und in der  $\gamma$ -Abietinsäure den Wert von Null besitzt, so können die drei Säuren, da deren Existenz in chemischer Beziehung vielleicht mit Recht als selbständige Säuren bestritten werden kann, als kolloide Zustände, als Polymerisationswirkungen der Kolophoniumsubstanz in bezug auf Wasser bezeichnet werden.

$\gamma$ -Pininsäure = 1. kolloider Zustand oder  
1. Polymerisationswirkung;

Sylvinsäure = 2. kolloider Zustand oder  
2. Polymerisationswirkung;

Malysäure = 3. kolloider Zustand oder  
3. Polymerisationswirkung;

$\gamma$ -Abietinsäure = absolute wasserfreie Kolophoniumsubstanz.

Allen diesen Substanzen ist außerdem die gemeinsame Reaktion zu eigen: 1. in alkoholischer Lösung durch eine alkoholische Bleiazetatlösung in Form eines weißen, anfangs gelatinösen Niederschlags gefällt zu werden, dann 2. durch verdünnte, aber überschüssige Ammoniaklösung gelatinös zu erstarren, infolge Bildung der  $\gamma$ -Ammoniakharzseife.

Aus dem Vorhergehenden lassen sich folgende Punkte mit Sicherheit als feststehend herausheben:

1. Das Kolophonium des Handels ist der neue Typus einer festen kolloiden Lösung;

2. Weder hochschmelzende Harzsäuren noch ein indifferentes Harz sind darin nachweisbar;

3. Die Grund- und Hauptsubstanz ist die bei 75—76° schmelzende  $\gamma$ -Pininsäure, zugleich das Höchstmaß kolloid gebundenen Wassers enthaltend und daher als erster kolloider Zustand bezeichnet;

4. Durch wasserentziehende Substanzen, wie Alkohol, ferner durch Erhitzen, wie bei der Destillation mit Petroleum, wird der kolloide Zustand infolge Wasserabgabe zerstört, womit zugleich teilweise eine Zerstörung der Substanz auch in chemischer Hinsicht eintritt;



5. Dabei wird in geringer Menge die absolute, d. h. keine Spur kolloid gebundenen Wassers enthaltende Kolophoniumsubstanz, die  $\gamma$ -Abietinsäure vom Schmelzpunkt 161—163° gebildet;

6. Durch Behandlung mit Alkalien, wie Soda oder Ammoniak, werden daraus die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen gebildet, aus deren wässriger Lösung die Ausgangssubstanz, die  $\gamma$ -Pininsäure, zurückgebildet und somit der erste kolloide Zustand wieder hergestellt wird;

7. Wie Wasser, kann die absolute Kolophoniumsubstanz auch Kohlenwasserstoffe des Petroleums kolloid binden;

8. Es ist jedoch hervorzuheben, daß die groß kristallisierende und bei 150—159° schmelzende Kohlenwasserstoffverbindung der  $\gamma$ -Abietinsäure eine Umwandlung, wie die als neuer Typus einer festen, kolloiden Lösung bezeichnete Kolophoniumsubstanz, nicht erfährt

und es daher fraglich erscheint, diese der letzteren gleich zu setzen.

9. Dagegen können diejenigen Kohlenwasserstoffe oder Aetherverbindungen, die unter gewissen Umständen aus kolloid gebundenes Wasser enthaltenden Harzsubstanzen entstehen, deren bizarre Gestaltung oftmals das Aussehen von Kristallen vortäuschen, vielleicht als „kristallisierende“ Kolloide bezeichnet werden.

10. Mit Alkohol bilden die meisten kolloid gebundenes Wasser enthaltenden Harzsubstanzen sirupartige Lösungen, die von Tschirch<sup>7)</sup> als Harzschmierer bezeichnet werden.

11. Die Möglichkeiten zwischen  $\gamma$ -Pininsäure und  $\gamma$ -Abietinsäure stehender kolloider Zustände sind natürlich unbegrenzt und nur mit Rücksicht auf die bereits bekannten, nach feststehenden Methoden entstehende Sylvinsäure und Malysäure beschränkt worden.

<sup>7)</sup> Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter (1906), 3.

## Die Industrie der vegetabilischen Leime im Kriege.

Von Ernst Stern (im Felde).

(Eingegangen am 27. Juli 1917.)

Eine Anzahl bedeutsamer Industriezweige, die wesentlich auf kolloidchemischer Grundlage aufgebaut sind, besitzen das gemeinsame Kennzeichen, daß zu ihren unentbehrlichen Grundstoffen Eiweiß oder Kohlehydrate gehören, — sie sind also abgesehen vom Kautschuk und den Zelluloseprodukten wichtige Repräsentanten der angewandten organischen Kolloidchemie; es gehören hierzu die Industrie der plastischen Massen, die Galalithindustrie und vor allem die Industrie der Klebstoffe. Der Umstand, daß diese Industriezweige gerade die wichtigsten Grundstoffe der menschlichen Ernährung zu gewerblichen Zwecken benutzen, hat es mit sich gebracht, daß sie sehr bald, nachdem das Problem der Sicherstellung der Volksernährung in seiner ganzen Bedeutung erfaßt worden war, von einschneidenden Maßnahmen betroffen wurden. Es war natürlich vor allem erforderlich, alle Eiweiß- und Kohlehydratquellen für Ernährungszwecke und für die Futtermittelgewinnung möglichst vollständig nutzbar zu machen und wenn möglich für die fehlenden Kraftfuttermittel neue Quellen zu erschließen. Das Verfahren der Lufthefegewinnung von Delbrück ist ein hervorragendes Ergebnis dieser Bestrebungen; ferner haben sie dazu geführt, daß man aus den Rohstoffen der Industrie der tierischen Leime — Knochen und Hautabfällen — ein neues Eiweiß-Kraftfuttermittel herstellt. Man wird in der Tat zu der Frage geführt, ob die Klebstoffindustrie überhaupt eine Existenzberechtigung hat in einer Zeit, in der die Volksernährung und die Beschaffung von Waffen und Munition der oberste Leitsatz für jede industrielle Arbeit sein muß. Diese Frage soll in bezug auf die Industrie der vegetabilischen Leime näher geprüft werden.

Die Industrie der vegetabilischen Leime oder Pflanzenleime ist eine wesentlich auf kolloidchemischer

Erkenntnis aufgebaute Industrie; ihre charakteristische Eigenart ergibt sich aus einem vergleichenden Hinweis auf die Industrie der tierischen Leime. Die Gewinnung der tierischen Leime geht im wesentlichen in der Weise vor sich, daß man aus dem passend vorbereiteten Leimgut (Hautabfälle, Knochenschrot) eine Leimbrühe gewinnt, die geklärt und in Vakuumapparaten eingedampft wird. Das erkaltete Konzentrat bildet eine Gallerte von 30—50 Proz. wasserfreiem Leim, die in Leimschneidemaschinen zu dünnen Tafeln zerschnitten wird. Diese Tafeln werden schließlich einem Trockenprozeß unterworfen, der ihren Wassergehalt auf etwa 10 Proz. bringt. Dieser Tafelleim ist das übliche Handelsprodukt. Um ihn für den Gebrauch fertig zu machen, muß man natürlich den letzten Teil der fabrikatorischen Herstellung umgekehrt durchlaufen, denn man läßt den Leim erst in Wasser etwa 24 Stunden aufquellen und stellt dann durch gelindes Erwärmen die gebrauchsfertige Leimbrühe her. Vor einiger Zeit hat schon Wilhelm Ostwald in der „Kolloid-Zeitschrift“ auf die unwirtschaftliche Seite dieser Arbeitsweise aufmerksam gemacht; denn es wird tatsächlich ein erheblicher Teil der Herstellungskosten von dem Trockenprozeß beansprucht, also von einem Teil des Verfahrens, der nachher für den Gebrauch des Leimes wieder rückgängig gemacht werden muß.

Im Gegensatz hierzu bringt die Pflanzenleimindustrie ihre vielseitigen Produkte zum überwiegenden Teil gebrauchsfertig in den Handel. Sie stellt, kolloidchemisch ausgedrückt, haltbare Emulsionskolloide industriell her. Der Grad der Stabilität dieser Emulsionskolloide ist in Verbindung mit den leimtechnischen Eigenschaften ein wichtiger Gradmesser für die Erzeugnisse dieser Industrie.



Einer ihrer wichtigsten Rohstoffe ist die Kartoffelstärke. Es ist bekannt, daß Deutschland an der Spitze aller Kartoffeln anbauenden Kulturländer steht. Die Produktions- und Verbrauchsziffern sind bei den gewaltigen Beträgen, um die es sich hier handelt, zweifellos nicht ganz zuverlässig; wir erfahren das ja genügend jetzt im Kriege, wenn es sich darum handelt, die Höhe der geernteten Mengen zuverlässig zu erfassen. Für 1909 wird als geerntete Menge 46,7 Millionen, für 1911 nur 34,4 Millionen t angegeben<sup>1)</sup>; 1913 sollen 54 121 146 t auf einer Anbaufläche von 3 412 301 ha geerntet worden sein. Der Durchschnittsertrag der deutschen Kartoffelernte der letzten zehn Friedensjahre berechnet sich zu 49 120 929 t<sup>2)</sup>. Rechnen wir rund 500 000 000 dz, so bekommen wir der Größenordnung nach folgende Verteilung der Kartoffelproduktion:

Für Speisezwecke . . . . .	144 000 000 dz
Für Kartoffeltrocknerei . . . . .	6 000 000 dz
Für Saatzwecke . . . . .	66 000 000 dz
Sonstiger Verbrauch (Futtermittel) . . . . .	246 000 000 dz
Für Brennerei . . . . .	23 000 000 dz
Für Stärkeindustrie . . . . .	15 000 000 dz
Zusammen . . . . .	500 000 000 dz

Zum Vergleich sei noch der Produktionsausweis einiger anderer Länder mitgeteilt:

	1000 t	1000 ha
Frankreich . . . . .	15 052,2	auf 1536,5
Europäisches Rußland mit Nordkaukasien . . . . .	34 688,0	„ 4664,6
Oesterreich-Ungarn . . . . .	18 515,1	„ 1974,5
Ver. Staaten von Nordamerika . . . . .	9 022,7	„ 1484,0

Für gewerbliche Zwecke wurden also nur rund 7,6 Proz. unserer Kartoffelproduktion verwendet; hiervon entfallen auf die gesamte Stärkeindustrie 3 Proz.; ein im Vergleich zu den bedeutenden Mengen, die für Ernährungs- und Verfütterungszwecke zur Verfügung stehen, kleiner Betrag. Zur richtigen Beurteilung der Sachlage muß man ferner noch berücksichtigen, daß vor dem Kriege mindestens 10 Proz. unserer Kartoffelproduktion jahrein jahraus durch Fäulnis verdorben sind und erst in den letzten Jahren vor dem Kriege hat man durch Schaffung der Kartoffeltrocknungsanstalten begonnen, dieser gewaltigen Nahrungsmittelvergeudung Einhalt zu tun.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in den Vereinigten Staaten in bezug auf Mais. Es sind mir hier nur die Produktionsziffern aus dem Jahre 1890 zur Hand; hiernach betrug die Maisproduktion über 2 Milliarden 192 Millionen Bushel (1 Bushel = 25,05 kg). Nach Abzug der Ausfuhr bleibt ein Inlandverbrauch von rund 2 Milliarden Bushel oder 50 Millionen t übrig. Hiervon wurden für gewerbliche Zwecke (Stärke, Störkezucker, Syrup) nur 22 Millionen Bushel oder 550 000 t, d. h. 1,1 Proz. verbraucht.

Es ist schließlich noch zu berücksichtigen, daß die oben für Deutschland angeführten Beträge die Gesamtheit der Kartoffelstärke-Industrie umfaßt; hierzu gehören, neben Stärke und Mehl, Störkezucker, Stärkesyrup, Couleur, also Produkte, die zum großen Teil wieder der Nahrungsmittelindustrie zugeführt werden. Dazu kommt noch die Erzeugung an Dextrin, die auf 250 000 dz geschätzt werden kann. Ver-

gleichen wir diese Menge mit dem geschätzten Stärkewert unserer gesamten Kartoffelproduktion — 90 Millionen dz —, so ergibt sich, daß unsere Dextrinindustrie in Friedenszeiten nur 0,28 Proz. des Stärkewertes unserer Kartoffelproduktion beansprucht hat.

Aus diesen Feststellungen wird man folgern dürfen, daß die industriell verarbeiteten Mengen im Vergleich zu den für die Ernährung beanspruchten gewaltigen Beträgen niemals ein ausschlaggebendes Gewicht haben können. Daß es sich trotzdem noch um bedeutende Mengen handelt, erkennt man beispielsweise daran, daß die Knochen, die in Deutschland jährlich abfallen und als wichtigster Rohstoff für die tierischen Leime in Betracht kommen, auf 240 000 t geschätzt werden. Aber alles das wurde natürlich nicht die Tatsache allein erklären, daß die Kaltleime trotz der drei Kriegsjahre ihren Platz behauptet haben. Es kommt ein Anderes hinzu. Die Produkte dieser Industrie, die in Friedenszeiten in zahlreichen gewerblichen Zweigen Eingang gefunden haben, sind gerade jetzt für viele Zwecke außerordentlich wichtig und nicht zu ersetzen.

Ich will hier nur auf einige Punkte hinweisen. Es ist bekannt, welche gesteigerte Bedeutung und Anwendungsmöglichkeit die Zellulose als Ersatz für die uns fehlenden Faserstoffe erlangt hat. Dem entspricht ein erweitertes Anwendungsgebiet der vegetabilischen Leime, die von Anfang an in der Papierindustrie mit außerordentlichem Nutzen verwendet worden sind. Die Papierindustrie verlangt heute mehr denn je Klebstoffe, die sehr hohen Anforderungen genügen müssen; ich brauche hier nur auf das Gebiet der Papiersackindustrie hinzuweisen, die auch in kriegswirtschaftlicher Beziehung ungemein wichtig ist. Auf einem anderen kriegswirtschaftlich sehr wichtigen Gebiet leistet die Kaltleimindustrie erhebliche Dienste: es betrifft die Lederindustrie; auch hier ist unter Heranziehung von Ersatzstoffen Wichtiges geleistet worden. Auch für die Verleimung von Holz und in zahlreichen besonderen, kriegswirtschaftlich bedeutenden Industrien finden die Kaltleime eine wichtige Verwendung.

Die Stellung der Kaltleimindustrie gegenüber den großen Ernährungsfragen habe ich schon vor etwa 1½ Jahren in der oben erwähnten Veröffentlichung wie folgt gekennzeichnet: „Rückhaltlos ist anzuerkennen, daß die Volksernährung und ihre Sicherung an erster Stelle steht, dazu muß auch die Industrie der vegetabilischen Klebstoffe das ihre beitragen, aber man sollte es doch nicht von der Hand weisen, daß dem durch Maßnahmen genügt werden kann, die ihre Existenz nicht unnötig gefährden. Man muß vor allem daran denken, der Industrie eine ihrem durchschnittlichen Bedarf entsprechende Quote zu gewähren, deren Bemessung sich naturgemäß nach den verfügbaren Mengen zu richten hat. Man sollte doch meinen, daß ein solcher Weg auf Grund einer fortlaufenden Verständigung zwischen den in Betracht kommenden Faktoren ohne Schädigung der Gesamtinteressen gangbar ist.“

Der damals angedeutete Weg ist inzwischen von den maßgebenden Stellen beschritten worden und in weitem Umfang sind, wie in andern Industrien, auch hier Ersatz- und Sparstoffe herangezogen worden. Bei konsequenter Verfolgung dieses Weges wird die Industrie auch die uns vielleicht noch bevorstehenden Kriegsmonate zum Nutzen zahlreicher kriegswichtiger Industrien bestehen und noch darüber hinaus eine wertvolle Erfahrungssumme mit in die kommende Friedenszeit hinübernehmen.

<sup>1)</sup> Vgl. Binz, Die Entwicklung der Mehلبereitung unter dem Einfluß des Krieges (Chem. Ind. 1917, 115).

<sup>2)</sup> Ich entnehme diese und die folgenden Zahlenangaben im wesentlichen einer kleinen Studie, die ich vor etwa 1½ Jahren an anderer Stelle (Farbenzeitung) mitgeteilt habe.



## Referate.

### Arbeiten technischen Inhalts.

#### e) Färberei.

Aumann, E., *Zur Frage der Seidenbeschwerung.* (Färber-Ztg. 26, 301—303, 1915.)

Die verschiedenen Seidesorten verhalten sich bei der Beschwerung mit Stannichlorid quantitativ sehr verschieden. Während Japanseiden 60 Proz. schwerer werden, beträgt die Beschwerung bei gleich behandelte Kantonseide nur 40 Proz. Die anderen Seiden stehen dazwischen.

R. E. Lg.

Ravizza, V., *Schnelle Prüfung des zu Appretur-zwecken bestimmten Kartoffelmehls.* (Färber-Ztg. 24, 416—419, 1913.)

5 g Kartoffelmehl werden mit 25 ccm lauwarmem Wasser angerührt, in 200 ccm kochendes Wasser gegossen, mit 25 ccm Wasser nachgespült und eine geringe Menge organischer Säure zur Verhinderung der Kleisterbildung zugesetzt. Damit werden bei 96 bis 98° mehrere Viskositätsbestimmungen (Ausfluß aus einer gewärmten Pipette) ausgeführt. Anfangs ist die Viskosität höher als später. Je höher sie ist, desto besser ist die Appreturfähigkeit.

R. E. Lg.

#### g) Kautschukchemie.

Spencer, D., *Vulkanisation des Kautschuks.* (Metallurg. and Chem. Engin. 15, 540, 1916.)

Verf. neigt mehr zur Adsorptionstheorie. Es kann aber gleichzeitig auch eine chemische Reaktion vorliegen, indem sich ein Schwefelderivat des Kautschuks bildet und dieses vom noch unveränderten Kautschuk adsorbiert wird.

R. E. Lg.

#### h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Gill, A. H., *Untersuchungen über verschiedene Verfahren zur Leimprüfung mit besonderer Berücksichtigung des Spannungswiderstandes.* (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7, 102—106, 1915.)

Als Spannungswiderstand wird die Kraft bezeichnet, welche notwendig ist, um zwei mit dem betreffenden Leim zusammengeklebte Klötze auseinanderzureißen. Obgleich auch hierbei Schwankungen in einem Betrag von 10 Proz. vorkommen, ist dieses noch das am meisten zu empfehlende Verfahren. Beziehungen des Spannungswiderstandes zum Erstarrungspunkt und der Viskosität der Leimlösungen sind nicht vorhanden.

R. E. Lg.

Striegel, A., *Quantitative Trennung von Leim- und Eiweißstoffen.* (Chem.-Ztg. 41, 313 bis 314, 1917.)

In den Anpreisungen der „Leimkraftfutter“ (gemahlenes Leimleder) und „Eiweißparfutter“ (im wesentlichen Knochenleim) wird fälschlich von einem hohen „Kohproteingehalt“ gesprochen. Man rechnete dazu alles, was sich mit Tannin oder Kupferhydroxyd ausfällen ließ. Die einfachste Analyse bestände im Kochen der zu untersuchenden Gemische mit Wasser, Ausfällen der etwa mitgelösten Proteinstoffe durch neutrale Metallsalze und Bestimmung der in Lösung gebliebenen N-Menge nach der Filtration. Da Striegel nicht warm filtriert, hat er Schwierigkeiten durch das Gelatinieren der Lösung. Letzteres behebt er durch Kochen mit etwas Weinsäure. Davon genügen 0,5 Proz., welche noch keine Zersetzung der Eiweißstoffe herbeiführen. Die Lösung enthält außer Glutin die in Wasser löslichen Eiweißstoffe (wahrscheinlich als Azidalbu-

mine) sowie die Albumosen und die etwa vorhandenen Amide. Beim Neutralisieren mit Alkali werden die Azidalalbumine, durch Zusatz eines Metallsalzes ( $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{ZnSO}_4$ ) die etwa unverändert gebliebenen gelösten Eiweißstoffe sowie die Albumosen ausgefällt. In der Lösung verbleiben außer dem Glutin die amidartigen Substanzen. Letztere kann man nach der quantitativen Ausfällung des Glutins mit Tannin bestimmen.

R. E. Lg.

#### i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Hauser, O., u. H. Herzfeld, *Ueber die Hydrozellulose.* (Chem.-Ztg. 38, 689—690, 1915.)

Die Hydrozellulose ist kein einheitlicher Stoff. Vielmehr handelt es sich um Adsorbens und ein Adsorpt. Letzteres besteht aus den bei der Säurebehandlung entstehenden Abbauprodukten der Zellulose, d. h. Dextrinen und Traubenzucker. Durch andauern des Waschen mit gesättigtem Wasserdampf können diese reduzierenden Stoffe dem Adsorbens, welches aus unveränderter Baumwollzellulose besteht, entzogen werden. Damit sinkt natürlich die Kupferzahl.

R. E. Lg.

Herff, O. v., u. P. Hüßy, *Zur Handschuhersatzfrage.* (Münch. med. Wochenschr. 63, 967-968, 1916.)

Das Bestreichen der Hände mit einer dünnen Schicht von Azetylzellulose (Sterilin) oder Kolloidium, um sie bei Operationen zu sterilisieren, hat sich nicht bewährt. Besser ist die Verwendung einer Mischung von Zelluloseestern mit einem bei Körpertemperatur elastischen Bakelit (d. h. einem Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Phenolen).

R. E. Lg.

Herzinger, E., *Die Technik der Merzerisation.* (Appret.-Ztg.-Verlag M. Koch, Leipzig.)

Auf 254 Seiten wird eine Zusammenstellung aller Patentbeschreibungen und auch von zusammenfassenden Aufsätzen gegeben, welche bis 1911 über dies Gebiet erschienen sind. Der Kolloidchemiker wird in dem Buche manches finden, was seinen Auslegungen zugänglich ist.

R. E. Lg.

Herzog, A., *Mikroskopische Studien über Baumwolle.* (Chem.-Ztg. 38, 1089 u. 1097, 1914.)

Die „toten“ Fasern, wie man sie besonders in Baumwollgespinsten geringerer Qualität antrifft, nehmen bei der Anfärbung im Gewebe eine wesentlich geringere Farbtiefe an als die vollreifen. Es ist dies ein optischer Effekt, der mit dem auffallenden Dispersitätsunterschied der beiden Faserarten in Zusammenhang steht. Die Wandstärke der toten Fasern ist nur 0,5  $\mu$ . Stellt man durch Mikrotomschnitte aus den sehr viel dickwandigeren vollreifen Fasern etwa ebenso dünne Lagen her, so nehmen diese auch keine größere Farbtiefe an. Die Intensität der Färbung ist also durch die Wandstärke bedingt. Man kann das mit folgendem vergleichen: Legt man viele dünne hellblaue Glasplatten bis zur Höhe von 1 cm zusammen, so erscheinen dieselben in der Aufsicht viel weniger tief gefärbt, als eine zusammenhängende blaue Glasplatte von 1 cm Dicke.

[Diese Strukturunterschiede haben wahrscheinlich auch einen großen Einfluß auf das Verhalten bei der Kapillaranalyse der Baumwolle. Vgl. Koll.-Zeitschr. 16, 18, 1915. Ref.]

Bei einer Art von „Barthaaren“ entwickelt sich bei Behandlung mit Kalilauge oder Kupferoxydammoniak eine wundervolle Schichtung der mittleren und inneren Zellwand. In einem Fall wurden 28 Schich-



tungen gezählt. [Diese Schichtung kommt, wie eine Privatmitteilung des Verf. besagt, nicht etwa erst durch die Behandlung zustande. Sie ist vielmehr präexistierend und wird durch die Quellmittel nur deutlicher.] R. E. Lg.

Hornstein, K., Die Anwendung von Formaldehyd in der Textilindustrie. (Färber-Ztg. 27, 177—178, 1916.)

Auf die Faser gebrachte Gelatine, Kasein, Eiweiß wird durch Formaldehydbehandlung wasserfest. So vorbehandelte Baumwolle ist anderen Farbstoffen zugänglich. R. E. Lg.

Pelet, L., Zur Kenntnis des Adsorptionsvermögens verschiedener Fasern für Farbstoffe. (Chem.-Ztg. 40, 211, 1916.)

Bei der Färbung von Wolle, die mit Eisen- und Aluminiumsalzen gebeizt ist, kann es sich um eine chemische Verbindung handeln. R. E. Lg.

Unruh, A. v., Meerschäumersatz. (Kunststoffe 6, 229—232, 1916.)

Sieht man von jenen Ersatzmitteln ab, welche von pulverisierten Meerschäumabfällen ausgehen, so handelt es sich bei den meisten andern um Mischungen von Wasserglas mit Magnesium- und Kalksalzen. Zusatz von etwas Leimlösung macht sie elfenbeinähnlich. Ein Zuviel davon hindert aber die nachträgliche Durchtränkung mit Paraffin, welche den hohen Glanz möglich macht. R. E. Lg.

## Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie.  
(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

**Verfahren, um gelatinierende Kolloide aus dem flüssigen Zustande in fein verteilte feste Form überzuführen.** Nr. 298386, 11. 2. 1915 (15. 6. 1917). Aktiengesellschaft für Chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin. Zusatz zum Patent 296522. — Als Sonderausführung des Verfahrens nach Hauptpatent 296522 wird als erstarrend wirkende Flüssigkeit Oel verwendet. Die sich bildenden gelatinierenden Kügelchen nimmt man durch mechanische Vorrichtungen aus der Flüssigkeit heraus, wäscht sie mit Benzin o. dgl. ab und trocknet in einem warmen Raum. Als Oele empfehlen sich solche, welche ein spezifisches Gewicht von 0,8 bis 1,2 besitzen. Beispiel: Aus feiner Spritze wird eine 40° warme 30prozentige Leimlösung auf Maschinenöl von Viskosität 6 bis 50°C fließen gelassen. Der Strahl zerteilt sich in Kügelchen, welche schnell gelatinieren. Die Leimkügelchen werden durch ein Förderband entfernt, mit Benzin vom Oel gereinigt und in einem warmen Raum getrocknet. Nach dem Patentsanspruch läßt man das gelatinierende Kolloid im flüssigen Zustand zunächst in reines Oel vom spezifischen Gewicht 0,8 bis 1,2 eintreten und wäscht das Leimprodukt mit Benzin o. dgl. ab.

**Verfahren zum Trennen fein verteilter Substanzen von groben oder fremden Beimischungen.** Nr. 298283, 26. 5. 1914 (11. 6. 1917). Elektro-Osmose A.-G. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin. — Nach dem Verfahren der Patentschrift 249983 wird eine Trennung verschieden schwerer Stoffe voneinander durch Zusatz von Elektrolyten zur Suspension erzielt. Eine Komponente wird in den Solzustand gebracht, bleibt in diesem in der Schwebe, die anderen Komponenten fallen im Gelzustand aus oder gelangen in schwächeren Solzustand. Es ergab sich, daß durch

Zentrifugieren die Trennung fein verteilter Gemenge sich schneller und in schärfer begrenzten Zonen vollzieht. Man kann die Flüssigkeit in einer Zentrifuge mit geschlossenen Wänden behandeln, oder kann die Flüssigkeit selbst in einem zylindrischen Gefäß im Kreise oder in einer Schraubenlinie strömen lassen. Die ungeladenen, groben Teilchen setzen sich an der Wandung ab, die feinen, hochgeladenen Teilchen bleiben in der Schwebe und setzen sich erst nach längerer Zeit nach der Größe ihrer Ladung und Schwingung ab. Man kann auch das elektroosmotische Verfahren mit dem vorliegenden verbinden. Dies kann dadurch geschehen, daß man das Zentrifugegefäß oder den die rotierende Flüssigkeit aufnehmenden Behälter zu einem Pol macht, während im Gefäß selbst ein zweiter Pol angeordnet wird. Je nachdem man durch das Zentrifugieren elektropositive oder elektro-negative Stoffe ausscheiden will, hat man die Zentrifuge bzw. das Gefäß zur Kathode oder zur Anode zu machen.

**Verfahren zur Reinigung von Kautschuk und anderen Kolloiden.** Nr. 298190, 8. 4. 1915 (7. 6. 1917). Georges Debauche, Paris. Zusatz zum Patent 244712. — Im Hauptpatent wird die Aufbereitung von Kautschuk unter gleichzeitiger Erwärmung behandelt, auch die Anwendung dieses Verfahrens zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk beschrieben mit Hilfe von Osmose. Es wurde beobachtet, daß die Lösung des Kautschuks in einem Kohlenwasserstoff für die Regenerierung sich um so schneller vollzieht, je weiter die Depolymerisierung getrieben wird, und ferner gefunden, daß je vollkommener und dünnflüssiger die Lösung, um so größer ist auch die Ausfällung des gebundenen Schwefels. Die der Dialyse zu unterwerfende Lösung wird dauernd in heftiger Wirbelbewegung unter gleichzeitiger Erwärmung gehalten. Diese mechanische Bewegung bewirkt eine innere Reibung zwischen den einzelnen Teilchen des zu reinigenden Produktes aus der Lösungsflüssigkeit und eine äußere Reibung zwischen der Lösung und den Wänden des Behälters. Durch Erwärmen wird der osmotische Prozeß wesentlich beschleunigt. In der Patentschrift ist eine zur Ausführung des Verfahrens zweckdienliche Vorrichtung beschrieben und abgebildet. Das Verfahren zur Reinigung von Kautschuk und anderen Kolloiden nach Patent 244712 kennzeichnet sich dadurch, daß die der Dialyse zu unterwerfende Lösung dauernd in heftiger Wirbelbewegung unter gleichzeitiger Erwärmung gehalten wird.

**Verfahren zur Herstellung von kolloider Graphitsäure.** Nr. 298605, 11. 2. 1914 (16. 6. 1917). Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg. — Wird Graphitsäure, insbesondere deren gelbe Modifikation, längere Zeit mit heißem Wasser geschüttelt und gekocht, unter wiederholter Erneuerung des Wassers, so geht sie allmählich in eine kolloide Form über. Man kann diese kolloide Graphitsäure völlig zur Trockne eindampfen und erhält eine gelbliche bis braune Masse, welche sich wie Leim lösen läßt. Beispiel: 10 g flockiger Graphit werden mit 250 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 und dann nach und nach mit 250 g Kaliumchlorat versetzt. Das Gemisch wird 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt, der Rückstand vom Flüssigen abgetrennt und die obige Behandlung so lange wiederholt, bis der Graphit in ein gelbes Pulver umgewandelt ist. Dieses wäscht man gut mit Wasser aus, der Graphit quillt auf, die Graphitsäure geht mit heißem Wasser behandelt allmählich in den kolloiden Zustand über.



Die kolloide Graphitsäure besitzt sehr hohen Kohlegehalt, welchen sie bei mäßiger Erhitzung vollständig abscheidet. Laut Patentanspruch ist das Verfahren zur Herstellung kolloider Graphitsäure dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitsäure so lange mit heißem Wasser behandelt wird, bis sie in die kolloide Form übergegangen ist.

**Verfahren zur Herstellung photographischer Emulsionen.** Nr. 297708, 17. 3. 1916 (8. 5. 1917). Dr. W. Scheffer, Berlin-Wilmersdorf. — Zur Herstellung photographischer Emulsionen verfährt man im allgemeinen so, daß Silberverbindungen und Halogenverbindungen, z. B. Silbernitrat und Bromkalium, unter Anwesenheit von Gelatine als Emulsionsträger zusammengegossen wurden, so daß sich Halogensilber feinverteilt ausschied. Nach vorliegendem Verfahren wird die das Bromkalium enthaltende Gelatinelösung über eine flache Rinne in stetigem Strom gegossen und auf diese das Silbernitrat feinerstäubt aufgeblasen. Man kann auch beide Lösungen feinerstäubt ineinander blasen und die gebildete Emulsion sammeln. Das die Zerstäubung bewirkende Gas braucht nicht Luft zu sein, sondern kann aus einem andern Gas, z. B. Ammoniak, oder einem Gasgemisch bestehen. Das Gas kann erwärmt werden. Dieses Emulsionsverfahren bietet u. a. folgende Vorteile: Der Schwellwert, d. h. die Empfindlichkeit, kann sehr tief gelegt werden, also die Empfindlichkeit steigert sich, ohne daß Schleier eintreten, die Reifung läßt sich leichter erreichen und kann weiter getrieben werden. Die neuen Emulsionen sind entwicklungsfähiger, ihr Auflösungsvermögen ist wesentlich besser als dasjenige anderer Emulsionen, da sie feinkörniger und silberreicher sind.

**Verfahren zur Trennung von Komponenten aus Gemischen, die Suspensions- oder Emulsionskolloide, echte Kolloide, Ionen oder gelöste Körper enthalten.** Nr. 295666, 26. 1. 1915 (12. 12. 1916). Elektro-Osmose A.-G. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin. Zusatz zum Patent 291672. — Das Patent 291672 schützt ein Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Kolloiden u. dgl. unter Verwendung von Diaphragmen geeigneter Ladefähigkeit mittelst des elektrischen Stromes. Bestimmte Komponenten der Gemische durchwandern die Diaphragmen, andere werden zurückgehalten, so daß die erwünschte Trennung eintritt. Es wurde nun gefunden, daß bei Bearbeitung gewisser Gemische die Diaphragmenwirkung für bestimmte Stoffe mehr und mehr nachläßt und schließlich ganz aufhört. Wird die Flüssigkeit fort-dauernd gerührt, so kann ein fortlaufendes Arbeiten mit der Apparatur erzielt werden. Das Rühren dient hier dazu, diejenigen kolloiden Teilchen, welche nur geringe Ladung besitzen, in die Nähe des stark geladenen Diaphragmas zu bringen und so durch das Potential des Diaphragmas auch ein Wandern dieser schwach geladenen Teilchen zu bewirken. Auch sollen durch das Rühren das Auftreten alkalischer bzw. saurer Schichten in der Nähe der Diaphragmen verhindert werden, wodurch die Wanderung gewisser Kolloide beeinträchtigt wird.

**Verfahren zur fraktionierten Schlämzung einfacher oder gemischter Stoffe.** Nr. 294908, 13. 11. 1913 (26. 10. 1916). Walter Jegher, Berlin. — Gemahlene oder pulverige Stoffe lassen sich in Wasser praktisch nicht schlämmen, da alle Stoffteilchen sich verhältnismäßig schnell und mit annähernd gleicher

Geschwindigkeit zu Boden setzen, man erzielt nur eine grobe Trennung. Es wurde nun gefunden, daß eine wirksame fraktionierte Schlämzung sich erzielen läßt, wenn anstatt Wasser wässrige Lösungen kapillaraktiver organischer Stoffe, besonders Nichtelektrolyten verwendet werden. Diese Stoffe erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers, es erfolgt eine Entflockung und die ursprünglich flockartigen Gebilde der Substanzen im Ausgangsmaterial werden in ihre Einzelteilchen zerlegt. Sehr wirksam erwiesen sich für diesen Zweck wässrige Lösungen von kapillaraktiven hydrophilen Kolloiden, wie Eiweiß, Pepton, Gelatine, Tragant, Agar, Gummi, Leim, Saponin u. dgl. Das Verfahren läßt sich allgemein anwenden und man erhält durch solche Schlämzung Stoffe in hochdisperser bzw. kolloider Form. Beispiel: 300 g Saponin werden in sechs bis zehn Liter Wasser gelöst, in diese Lösung 3 kg fein gemahlene Bleiweiß bzw. Graphit oder Talkum eingetragen und alles mechanisch durchgemischt. Man verdünnt dann die Emulsion mit 60 Liter Wasser und läßt absetzen. Das Verfahren zu fraktionierter Schlämzung einfacher oder gemischter Stoffe kennzeichnet sich nach den Patentansprüchen dadurch, daß man die Stoffe in eine wässrige Lösung organischer, die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigender Nichtelektrolyten bringt und mechanisch schlämmt. Als wässrige Lösungen werden hydrophile Kolloide verwendet.

## Neue Patente.

### 1. Anmeldungen.

- 12g. 1. S. 43832. Dr. L. Sarason, Charlottenburg, Dernburgstr. 48. Verfahren zur Stabilisierung von Dispersoiden. 28. 4. 15. (28. 6. 1917.)
- 12i. 17. E. 22106. L. Elkan Erben G. m. b. H., Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung feinst verteilter Schwefellösungen. 18. 1. 17. (5. 7. 1917.)
- 12n. 9. K. 62259. Georg A. Krause, München, Steinsdorfstr. 21. Verfahren zur Herstellung von sehr fein verteiltem Zinnoxid aus Stannatlaugen. 2. 5. 16. (12. 7. 1917.)
- 22i. 7. A. 26996. Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemann, Berlin. Verfahren, gelatinisierende Substanzen mehr oder weniger fein zu verteilen; Zus. z. Pat. 296522. 3. 5. 15. (28. 6. 1917.)
- 53e. 5. Sch. 44247. Dr. Julius Schlinck, Hamburg, Bieberhaus. Verfahren zum Emulgieren von Fettkörpern. 24. 6. 13. (1. 6. 1917.)
- 55c. 2. C. 26447. Cröllwitzer Aktien-Papierfabrik, Halle-Cröllwitz. Verfahren zur Herstellung von Emulsionen aus Harzen, Fetten, Ölen, Seifen u. dgl., auch unter Benutzung von Kolloiden. 14. 11. 16. (12. 7. 1917.)

## Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift resp. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

### A. Kolloid-Zeitschrift:

- L. Paul: Ueber die kolloide Natur des Kolophoniums, II.
- J. T. Groll: Periodische Erscheinungen bei Fermenten als Folge ihrer kolloiden Beschaffenheit.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, XLVIII.
- W. Reinders: Anisotrope kolloide Lösungen.
- Hilary Lachs: Ueber den kolloiden Zustand der radioaktiven Stoffe.
- R. Lauffmann: Fortschritte der Oerbereichemie
- G. v. Hevesy: Die Leitfähigkeit der Dispersoide — Ueber Ladung und Größe von Ionen und Dispersoiden.
- J. Reitschötter: Zur Hemmung der Bildung von Berliner Blau usw. an  $Al(OH)_3$ -Solen
- L. Paul: Ueber die kolloide Natur der  $\gamma$ -Alkali-Harzseifen.

### B. Kolloidchemische Beihefte:

Mitteilung aus dem Staatl. Kautschuk-Prüfungsamt Delft.

# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 18.—

## Ueber die Ladung und Größe von Ionen und Dispersoiden.

Von G. v. Hevesy (Budapest).

(Eingegangen am 7. Oktober 1917.)

1. Der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist eine Beziehung, welche sich zwischen der Größe und der Ladung von Elektrizitätsträgern in Flüssigkeiten zeigt<sup>1)</sup>. Sie lautet: Elektrizitätsträger (Ionen, Kolloide usw.) sind bestrebt, sich zu einem annähernd konstanten Potential aufzuladen, welches, wenn Wasser als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel dient, ca. 70 Millivolt beträgt.

Die Beziehung gilt nur annähernd, sie erscheint trotzdem bemerkenswert, wenn man sich überlegt, daß sie für Teilchendurchmesser von  $10^{-8}$  cm ebenso gilt, wie für solche von  $10^{-3}$  cm, für Träger, die eine Elementarladung tragen, ebenso wie für solche, die mit  $10^{10}$  Elektronen beladen sind.

2. Betrachten wir zuerst den Fall verdünnter Elektrolytlösungen. Hier läßt sich jedes Ion als eine unabhängige Kugel behandeln, deren Potential

$$V = \frac{\epsilon}{KR},$$

wo  $\epsilon$  = Ladung,  $R$  = Radius und  $K$  = Dielektrizitätskonstante. Im Falle eines einwertigen Ions ist  $\epsilon = 4,7 \cdot 10^{-10}$  E. S. E.,  $K = 81$  und falls  $V = 0,07$  Volt =  $0,07/300$  E. S. E., so ergibt sich

$$R = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

für den Radius des „normalen“ einwertigen

Ions. Für ein zweiwertiges Ion ergibt sich entsprechend ein Doppeltes, für ein dreiwertiges ein Dreifaches des obigen Wertes.

Diese Folgerung läßt sich an der Hand der vorliegenden Diffusionsdaten prüfen. Da die Diffusionsgeschwindigkeit in derselben Flüssigkeit praktisch allein vom Radius des Teilchens abhängt und diesem, wenigstens in erster Annäherung, umgekehrt proportional ist, sollten sich die D. G. umgekehrt verhalten wie die Wertigkeiten der Ionen. Für den Mittelwert der Diffusionskonstanten<sup>2)</sup> von 19 einwertigen Ionen, Li, Na, F, Ag, K, Tl, J, Br, Rb, Cs, CNS,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{JO}_3$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{BrO}_3$ ,  $\text{JO}_4$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  ergibt sich der Wert

$$1,24 \text{ qcm Tag}^{-1},$$

wogegen sich als Mittelwert im Falle der gleichfalls den Landolt-Börnstein-Meyerhoffer'schen Tabellen entnommenen 12 zweiwertigen Ionen, Mg, Zn, Cu, Cd, Sr, Ca, Ba, Rb, Pb,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{CO}_3$  sich

$$0,62 \text{ qcm Tag}^{-1}$$

ergibt<sup>3)</sup>. Dazu gesellen sich neuerdings die von A. Feiler<sup>4)</sup> bestimmten Konstanten

F <sup>++</sup>	0,54	} Mittelwert 0,63 qcm Tag <sup>-1</sup> .
Co <sup>++</sup>	0,57	
Ni <sup>++</sup>	0,56	
Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	0,74	
Hg <sup>++</sup>	0,72	

<sup>1)</sup> Vgl. G. v. Hevesy, Jahrb. d. Radioakt. 11, 419 (1914), und 13, 273 (1916), die dort ausführlich behandelte Konstanz von  $\epsilon/R$ , die für Ionen und sehr kleine Dispersoide gilt, stellt einen Spezialfall der in der vorliegenden Abhandlung besprochenen allgemeineren Beziehung dar.

<sup>2)</sup> Berechnet nach der bekannten Nernst'schen Formel  $D = 0,0224 u$ , aus der Beweglichkeit  $u$ .

<sup>3)</sup> Ueber die Berechnung vgl. Hevesy, loc. cit.

<sup>4)</sup> Anna Feiler, Diss. (Budapest 1916). Ermittelt nach einer direkten Methode, siehe Jahrb. f. Radioakt. 13, 273 (1916).



Gleichfalls von A. Feiler wurde für die Diffusionskonstante der dreiwertigen Ionen

$$\left. \begin{array}{l} \text{Al}^{+++} 0,42 \\ \text{Cr}^{+++} 0,42 \\ \text{Jn}^{+++} 0,38 \end{array} \right\} \text{der Mittelwert } 0,41 \text{ qcm Tag}^{-1}$$

und für die vierwertigen

$$\left. \begin{array}{l} \text{Zr}^{++++} 0,29 \\ \text{Th}^{++++} 0,33^5 \end{array} \right\} \text{der Mittelwert } 0,32 \text{ qcm}$$

Tag<sup>-1</sup> gefunden.

Es beträgt demnach das experimentell festgestellte reziproke Verhältnis der D. G.

$$1 : 1,99 : 3,03 : 3,88,$$

wenn das Verhältnis der Wertigkeiten gleich 1 : 2 : 3 : 4 ist.

3 Die Ladungsvergrößerung ist nach dem Gesagten mit einer beträchtlichen Volumvergrößerung der Teilchen verbunden. Bei der Oxydation des wässerigen Eisenoxydulions zu Eisenoxydion steigt die Ladung von zwei auf drei Einheiten, bei der des Thalloions zu Thallion von 1 auf 3, entsprechend müßte das Potential des Teilchens auf das 3/2- bzw. 3fache seines ursprünglichen Wertes steigen, würde

das im Nenner der Formel  $V = \frac{1}{K} \frac{e}{R}$  stehende

R (Radius) Größe nicht die entsprechende Vergrößerung erfahren, die, wie aus dem obigen hervorgeht, in der Tat vorhanden ist.

Diese Vergrößerung der Teilchengröße kann nur durch eine weitgehende Inanspruchnahme des umgebenden Lösungsmittels stattfinden, dessen Moleküle mit dem Ionenkern gemeinsam das Ion genannte Teilchen bilden. Wird ein Thalloion zu Thallion oxydiert, so wird eine große Anzahl Wassermoleküle in die Kraftsphäre des geladenen Teilchens gelangen.

Tabelle I.

Substanz	Konzentration der Lösung in Mol/Liter	Dissoziationsgrad	Kontraktion in cm, die ein Mol Substanz hervorruft
Ca Cl <sub>2</sub>	1/20	76 Proz.	29
Sr Cl <sub>2</sub>	1/20	71 „	30
Co Cl <sub>2</sub>	1/8	—	46
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/446	—	48
Zn SO <sub>4</sub>	1/500	74 Proz.	56
Mg SO <sub>4</sub>	1/1000	87 „	56
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/200	81 „	36
[H Cl]	[1/100]	[97 „]	[10]!
Fe Cl <sub>3</sub>	1/8	—	57
[Einwertige Salze]	—	—	[12]!

<sup>5</sup>) Vom Verf. (Physik. Zeitschr. 15, 715, 1912) ist derselbe Wert für Thorium und dessen Isotope, Jonium und Radiothor gefunden und für das dreiwertige Aktiniumion 0,46 festgestellt worden.

Die nächstliegende Folgerung der geschilderten Anschauung ist eine beträchtliche Kontraktion des Lösungsmittels beim Auflösen mehr als einwertiger Elektrolyte, welche, wie aus den Zahlen der Tabelle I ersichtlich, durchwegs vorhanden ist.

4. Die typischen Salze sind bekanntlich schon im festen Zustande in ihre Ionen gespalten, beim Vorgang des Auflörens überwiegt die Affinität der betreffenden Ionen zum Lösungsmittel die Kräfte, welche die Ionen im Kristallgitter zusammenhalten, und es entstehen die „Lösungsionen“ aus dem bereits im festen Zustand vorhandenen Ionenkern und einer gewissen Zahl von Lösungsmittel-Molekülen. Nach unseren Anschauungen wird der Anteil des Lösungsmittels am Aufbau des Ions derart geregelt, daß der Elektrizitätsträger die erwähnte Normalspannung von ca. 70 Millivolt erreicht.

Es folgt aus derselben Anschauung, daß, sobald der bereits im festen Zustande vorhandene Ionenkern die Normalgröße ( $r = 2,8 \cdot 10^{-8}$  cm) überschritten hat, das Lösungsmittel im Aufbau des Lösungsions keine namhafte Rolle mehr spielt, oder daß solche meistens organische Träger mit großem Ionenkern, wie etwa das große Akonitinion, nicht merklich hydratisiert<sup>6</sup>) sind. Solche Ionen haben bereits ohne Zuhilfenahme der Lösungsmittel-Moleküle die normale Spannung — da die Möglichkeit einer namhaften Kontraktion des Ionenkerns nicht vorhanden, und die Ladung von vornherein gegeben ist — unterschritten, und eine Anlagerung von Lösungsmittel würde diese Unterschreitung nur noch vergrößern. Sie bewegen sich, wie wir später noch ausführlicher besprechen werden, ihren anormal großen Dimensionen entsprechend, anormal langsam, ohne jedoch mit der hier entwickelten Anschauung im Widerspruche zu stehen.

5. Im Gegensatz zu den typischen Salzen erhalten disperse Teilchen erst beim Dispergierungsvorgang ihre Ladung. Man kann sie entsprechend im Gegensatz zu den Erstgenannten, als solche Systeme auffassen, deren Größe von vornherein gegeben ist und die sich dann die erforderliche Ladung verschaffen, um der Bedingung des „konstanten Potentials“ zu entsprechen.

<sup>6</sup>) Die umfassenden Untersuchungen von Rich. Lorenz und seinen Mitarbeitern über die Raumerfüllung der Ionen führen zu demselben Ergebnis. R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 240 u. 255 (1916); R. Lorenz u. J. Posen 94, 265 (1916); R. Lorenz u. J. Posen, 36, 81 u. 214 (1916).

Nach der klassischen, von Helmholtz herrührenden Theorie, an welche wir uns im folgenden anschließen, entsteht an der Grenzfläche der dispersen Teilchen<sup>7)</sup> und des Dispersionsmittels eine elektrische Doppelschicht. Ein negatives Goldkolloid z. B. entzieht einer Anzahl von Wassermolekülen neg. Elektronen (oder negativ geladene Radikale), wogegen positiv geladene Wassermoleküle zurückbleiben<sup>8)</sup>. Die letzteren lagern in einer Entfernung von der Oberfläche des Goldteilchens, die nach verschiedenen Methoden zu etwa  $5 \cdot 10^{-7}$  cm ermittelt wurde<sup>9)</sup>.

Da hier die positiven und negativen Ladungen nicht mehr, wie im Falle von verdünnten Elektrolytlösungen, „unendlich“ weit voneinander entfernt sind, läßt sich die oben angewandte Gleichung des Potentials<sup>10)</sup> nicht mehr heranziehen; vielmehr muß die allgemeine Formel des Kugelkondensators angewendet werden, wonach das Potential:

$$V = \frac{\epsilon [R_2 - R_1]}{K R_1 R_2},$$

wo  $R_1$  den Radius des Goldteilchens,  $R_2$  die Entfernung der in Wasser gelegenen Doppelschichtbelegung vom Mittelpunkt des Goldteilchens, also  $R_2 - R_1 = d$  die Entfernung der Kondensatorbelegungen bedeuten.

In der Tabelle II sind Ladungswerte, in Vielfachen der Elementarladung ausgedrückt, zusammengestellt, wie sie sich nach der obigen Formel aus den gegebenen Teilchengrößen berechnen lassen. Für den Wert der Elementarladung ist  $4,7 \cdot 10^{-10}$  E. S. E. angenommen, für  $V = 0,07/300$  E. S. E., für  $K = 81$ , für  $R_2 - R_1 = 5 \cdot 10^{-7}$  cm.

In der Figur 1 sind die obigen Ergebnisse auch graphisch dargestellt; es sind hier die Logarithmen der Teilchenradien als Abszissen, die der Anzahl von Elementarladungen, welche

<sup>7)</sup> Nach Ph. Lenard, Heidelberger Berichte 28, Abh. 1914, liegen beide Belegungen der Doppelschicht im Lösungsmittel.

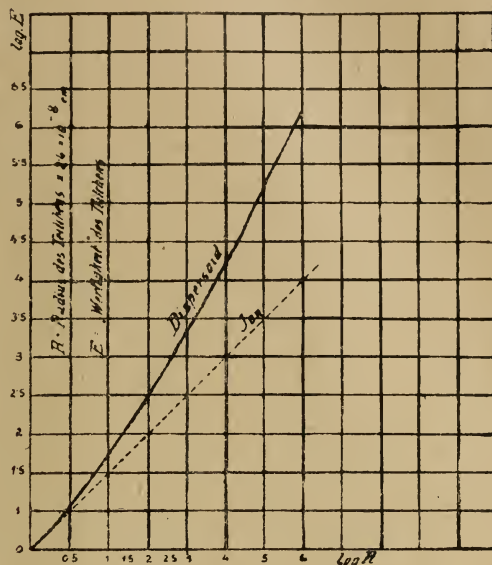
<sup>8)</sup> Es dürfte das den einfachsten Fall der Ausbildung der Doppelschicht darstellen; in der Tat werden die vorhandenen Elektrolyte, infolge der verschiedenen Adsorbierbarkeit ihrer Ionen, am Aufbau der Doppelschicht einen erheblichen Anteil nehmen.

<sup>9)</sup> J. Stock, Krakauer Anz. A. 1913, 131, und 1914, 95; M. v. Smoluchowski, Graetz's Handb. d. Elektr. 2, 398.

<sup>10)</sup> Wir betrachten stets den „aktiven“, d. h. den verschiebbaren Teil der Doppelschicht, entsprechend sind unsere Erörterungen von einer ev. Differenz zwischen der „aktiven“ und „gesamten“ Potentialdifferenz der Doppelschicht unabhängig. Vgl. M. v. Smoluchowski, Graetz's Handb. 2, 393.

Fig. 1.

Darstellung der Ladung als Funktion der Teilchengröße.



dem Teilchen zukommen, als Ordinaten aufgezichnet.

Tabelle II.

$R_1$	E
1 . $2,4 \cdot 10^{-8}$ cm	1 Elektron
2	2,2 „
3	3,3 „
4	4,6 „
5	6,0 „
10	14,3 „
50	164 „
100	550 „
1000	$0,473 \cdot 10^5$ „
10000	$0,465 \cdot 10^7$ „
100000	$0,465 \cdot 10^9$ „

Disperse Teilchen von Ionengröße tragen, wie aus der Figur ersichtlich, nahezu dieselbe Ladung wie ein gleichgroßes Ion, wären jedoch hochwertige Ionen existenzfähig, so würden diese eine erheblich kleinere Ladung tragen als die gleich großen Dispersoide.

Aus der Kurve ist die Ladung (Anzahl von Elementarladungen) eines beliebigen Dispersoids ersichtlich, dessen Radius bekannt ist und dessen Beweglichkeit den Wert  $4,8 \cdot 10^{-4}$  cm/sec. aufweist. Beträgt letzterer einen beliebigen Wert, u, so ist das der Kurve entnommene Ergebnis noch mit  $48/u$  zu dividieren.



6. Die Radien disperser Teilchen ergeben sich aus mikroskopischen bzw. ultramikroskopischen Untersuchungen, auf die der Ionen können wir nur aus Diffusionsversuchen schließen, wie wir es bereits unter Punkt 5 ausführlich besprochen haben. Die Ladungszahl ergibt sich hingegen bei den Ionen unmittelbar aus dem chemischen Verhalten, wogegen sie sich bei den dispersen Teilchen allein aus der Leitfähigkeit der Lösung des betreffenden Dispersoids ergibt. Die Leitfähigkeit der Lösung eines Dispersoids hängt von der Anzahl der Teilchen, ihrer Beweglichkeit und der Ladung ab, welche die Teilchen tragen. Sind die zwei erstgenannten bekannt, so ergibt sich aus der Leitfähigkeit unmittelbar die Ladung der Teilchen, wie es in einer an diese anschließenden Abhandlung besprochen wird. So folgt aus den Leitfähigkeitsmessungen J. Stock's<sup>11)</sup> von Quarzsuspensionen in Nitrobenzol, für die Ladung eines Quarzteilchens von  $10^{-4}$  cm Radius der Wert von  $3 \cdot 10^5$  Elektronen, wogegen nach der obigen Tabelle die Ladung  $7 \cdot 10^5$  Elektronen betragen sollte; die Uebereinstimmung ist bei Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen dem Verhalten der Teilchen in Wasser und Nitrobenzol eine völlig befriedigende.

7. Mithin die wichtigste Folgerung aus der annähernden Konstanz des Potentials der Elektrizitätsträger in Wasser ist die ungefähre Konstanz ihrer Beweglichkeit im elektrischen Felde. Daß die Beweglichkeit einwertiger<sup>12)</sup> Ionen mit der kataphoretischen Geschwindigkeit praktisch zusammenfällt, wurde von M. v. Smoluchowski<sup>13)</sup> bereits vor längerer Zeit bemerkt und ist auch wiederholt der Gegenstand theoretischer Erwägungen gewesen<sup>14)</sup>. Sie findet ihre einfachste Erklärung, wenn man mit M. v. Smoluchowski<sup>15)</sup> — und wie es auch die obigen Erörterungen nahelegen — die Kata-

phorese als den allgemeineren Fall der Bewegung von Elektrizitätsträgern betrachtet und die Ionenbewegung als einen Grenzfall der Kataphorese auffaßt, in welchem die äußere und innere Belegung der Doppelschicht (Kation und Anion) im Verhältnis zum Ionendurchmesser unendlich weit voneinander entfernt sind.

Für die Kataphorese führen hydrodynamische Erwägungen (Smoluchowski) zum Schluß, daß ihre Geschwindigkeit von der Teilchengröße unabhängig und gleich

$$u = \frac{K V}{4 \pi \eta}$$

ist, wo  $K$  = Dielektrizitätskonstante,  $V$  das Potential des Teilchens,  $\eta$  die Zähigkeit des Mediums bedeuten.

Für den Fall der Beweglichkeit von Ionen führt die Anwendung der Stokes'schen Widerstandsformel gleichfalls zur obigen Gleichung mit dem Unterschiede, daß im Nenner statt dem Zahlenfaktor 4 der Faktor 6 steht<sup>16)</sup>. Der Wert dieser annähernd konstanten Geschwindigkeit beträgt rund  $5 \cdot 10^{-4}$  cm sec<sup>-1</sup>, oder in den üblichen Einheiten der sogenannten Äquivalent-Ionenbeweglichkeit ausgedrückt 48<sup>17)</sup>.

<sup>16)</sup> Es ist von Interesse zu bemerken, daß nach Sutherland im Falle der Bewegung sehr kleiner Teilchen in die Stokes'sche, und entsprechend auch in die Einstein'sche Formel, statt 6 der Faktor 4 einzusetzen ist.

<sup>17)</sup> Dieser Wert von 40 bis 50 bei 18° ist von L. v. Putnoky (Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 22, 1913) und Mc Taggart (Phil. Mag. Febr. 1914) für die kataphoretische Geschwindigkeit großer Gasblasen, bis zu einem Durchmesser von 0,2 mm gefunden worden. Die Möglichkeit einer teilweisen Entladung durch Ionadsorption erscheint hier kaum wahrscheinlich, auch eine Vergrößerung des Teilchens infolge der Wirkung der Attraktionskräfte kommt hier nicht in Betracht; so erscheint es berechtigt, diesen Wert als die normale Größe der kataphoretischen Geschwindigkeit zu betrachten. Uebrigens beträgt die durchschnittliche Beweglichkeit kleiner Goldteilchen nach Galecki (Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 174, 1912) gleichfalls 45 und steigt erst nach mehrfacher Dialyse solcher Dispersoide bis auf 55. Nach den bisherigen Feststellungen läßt sich keine Aenderung der kataphoretischen Geschwindigkeit mit der Temperatur nachweisen, d. h. das Produkt aus der Geschwindigkeit und der Zähigkeit des Mediums ist konstant.

Der durchschnittliche Wert aller in den Landolt'schen Tabellen (Compt. rend. 1912) aufgenommenen Ionenbeweglichkeiten beträgt bei 18° 56. Die Differenzen zwischen den Beweglichkeiten einzelner Ionen verschwinden bekanntlich bei höheren Temperaturen. In der folgenden Tabelle sind die Ionenbeweglichkeiten in Wasser bis 306° angeführt, wie sie sich aus den Leitfähigkeitsangaben von Noyes, Melcher, Cooper und Eastman (Zeitschr. f. physik. Chem. 70, 335, 1910) ergeben. Bei dieser Berechnung wurde von  $K^+$  und  $Cl^-$ , deren Beweglichkeiten bei Zimmer-

<sup>11)</sup> J. Stock, Bull. de l'Académie Krakau A, Juni 1912, 653. Es stellt diese die einzige Abhandlung dar, welche gleichzeitig Angaben über Leitfähigkeit, Beweglichkeit, Teilchenzahl und Teilchengröße enthält.

<sup>12)</sup> Daß sich alle Ionen von ihrer Wertigkeit unabhängig im elektrischen Felde nahezu gleich schnell bewegen, wurde vom Verf. festgestellt (Physik. Zeitschrift 14, 49 (1913) und zur Valenzbestimmung der Radioelemente (Ionen) herangezogen.

<sup>13)</sup> M. v. Smoluchowski, Krakauer Anzeigen 1903, 191.

<sup>14)</sup> Billiter, Ann. d. Phys. 11, 902 (1903), Zeitschrift f. Elektrochem. 15, 439 (1909); W. C. Lewis, Koll.-Zeitschr. 4, 211 (1909); R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 321 (1911); H. Freundlich, Kolloidchemie.

<sup>15)</sup> M. v. Smoluchowski, Graetz's Handbuch (Leipzig 1914), 384.

Da ja die Dispersoide durch den Zusatz von Elektrolyten teilweise oder völlig entladen werden können und sich dann entsprechend auch langsamer bewegen, muß zur Feststellung der normalen Beweglichkeit der vom isoelektrischen am weitesten entfernte „maximoelektrische“ Punkt aufgesucht werden<sup>18)</sup>.

Die langsame Beweglichkeit teilweise entladener Dispersoide steht ebensowenig im Widerspruche mit der von uns vertretenen Anschauung, wie die langsame Beweglichkeit der großen

temperatur gleich sind, angenommen, daß sie auch bei höherer Temperatur gleich bleiben, so daß die Leitfähigkeit des KCl stets halb-dem K<sup>+</sup> und halb dem Cl<sup>-</sup> zuzuschreiben ist. Es kann dann aus der Leitfähigkeit des NaCl die Beweglichkeit des Na<sup>+</sup> berechnet werden und durch entsprechende Kombination aus der Leitfähigkeit die Beweglichkeit eines beliebigen Ions. Alle Werte wurden auf die Zähigkeit des Wassers bei 18° reduziert. Bis 156° liegen über die letzterwähnte Größe Angaben vor, bei höheren Temperaturen wurde die Reduktion folgendermaßen ausgeführt: Vom Azetation, das seine Größe, — wie aus den Beweglichkeitsdaten folgt — zwischen 18° und 155° nicht ändert, wurde angenommen, daß sie durchwegs konstant bleibt, es ergibt sich dann aus dem Verhältnis der gefundenen Beweglichkeiten bei 306° und 18° das der Zähigkeit des Wassers bei diesen Temperaturen zu 11,35, und ähnlich das Zähigkeitsverhältnis zwischen 18° und 218° 8,91.

Tabelle.

I o n	B e w e g l i c h k e i t b e i					
	18°	100°	156°	218°	281°	306°
K <sup>+</sup>	65	56	53	46	—	49
Na <sup>+</sup>	44	42	41	39	—	41
Cl <sup>-</sup>	65	56	53	46	—	49
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	63	49	47	42	—	48
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	34	35	35	35	—	35
H <sup>+</sup>	314	239	132	96	—	76!
OH <sup>-</sup>	173	118	100	80	—	—
Ba <sup>++</sup>	54	54	55	52	58 (?)	109!
SO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	69	67	68	—	—	156!

Bei höheren Temperaturen verschwinden demnach sichtlich die Unterschiede zwischen den Beweglichkeiten der einzelnen einwertigen Ionen, die des anomalen H<sup>+</sup> sinkt von 314 auf 76. Bei den zweiwertigen Ionen Ba<sup>++</sup> und SO<sub>4</sub><sup>---</sup> zeigt sich dagegen eine recht interessante sprungweise Verdoppelung der Beweglichkeit zwischen 281° und 306°. Bei dieser, von der kritischen nicht mehr allzuweit entfernten Temperatur ist das Ion anscheinend nicht mehr in der Lage, die der zweiten Ladung entsprechende Hydratmasse an sich zu ketten.

<sup>18)</sup> Dieser ( $\eta = 0,072$  Volt) wurde in den bestuntersuchten Fällen, in denen der Doppelschichten von Wasser-Oel und Wasser-Glas, nicht in neutraler, sondern in schwach alkalischer Lösung ( $\frac{1}{1000}$  n. NaOH) festgestellt. [R. Ellis, Phys. Chem. 78, 321 (1911), Cameron und Oettinger, Philos. Magaz. 18, 586 (1909)].

organischen Ionen, von denen auf Seite 130 bereits gezeigt wurde, daß ihnen ein kleineres als das Normalpotential von 70 Millivolt zukommt, da hier der im festen Zustande bereits vorhandene Ionenkern — der durch den Lösungs- bzw. Hydratationsvorgang wohl größer, jedoch kaum kleiner werden kann — eine solche Ausdehnung hat, daß, wenn er auch auf jede Lösungsmittel-Anlagerung verzichtet, die normale Ionenlänge überschritten und entsprechend das normale Potential des Teilchens unterschritten wird.

Hier läßt sich jedoch die Beweglichkeit nach der Formel<sup>19)</sup>

$$u_{18^\circ} = \frac{7 n}{0,0244 \sqrt{M}}$$

berechnen, wo M = Molekulargewicht des Ionenradikals und n dessen Wertigkeit bedeuten.

So berechnet sich z. B. nach der obigen Formel für die Beweglichkeit des einwertigen ganz besonders großen Aconitinions der Wert von .13, wogegen der experimentell ermittelte Wert 15 beträgt; im Falle des gleichfalls sehr großen Ions der zweiwertigen Truxilsäure sind der berechnete und experimentell gefundene Wert ganz gleich und betragen 36,4<sup>20)</sup>.

8. Wir haben bis jetzt stets den Zusammenhang zwischen Größe und Ladung der Ionen in verdünnten Lösungen behandelt und wollen unsere Aufmerksamkeit nunmehr dem Verhalten in konzentrierten Lösungen zuwenden.

Hier läßt sich die Entfernung zwischen positiven und negativen Ionen nicht mehr als unendlich weit betrachten und entsprechend kann die Formel

$$V = \frac{\epsilon}{K r}$$

nicht mehr angewandt werden. Wir betrachten deshalb wieder die allgemeine Formel des Kugelkondensators und betrachten die positiven Ionen als die eine, die negativen Ionen als die andere Belegung des Systems, dessen Spannung

$$V = \frac{\epsilon (R_2 - R_1)}{K R_1 R_2} \text{ ist.}$$

<sup>19)</sup> Diese Formel ergibt sich durch die Kombination der aus der Nernst'schen Diffusionstheorie folgenden Formel  $u = \frac{n D}{0,00224}$  (siehe G. v. Hevesy, Physik. Zeitschr. loc. cit.) und der empirischen Formel

$$D_{18^\circ} = \frac{7}{\sqrt{M}}$$

<sup>20)</sup> Siehe näheres bei G. v. Hevesy, Jahrb. d. Radioakt. 13, 177 (1916).



Es bedeutet hier  $\epsilon$  die Ladung des Ions,  $R_2$  die durchschnittliche Entfernung eines positiven bzw. negativen Ions, deren Radii der Einfachheit halber gleich groß angenommen werden, und  $K$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die konzentrierteste wässrige Elektrolytlösung ist an Ionen etwa 2 molar; wir setzen entsprechend, den Fall eines einwertigen Elektrolyten vorausgesetzt (die erreichbare Höchstkonzentration an mehrwertigen Ionen ist beträchtlich kleiner als der obige Wert),  $R_1 = 2,8 \cdot 10^{-8}$  cm,  $R_2 = 35 \cdot 10^{-8}$  cm und erhalten für  $V = 76$  Millivolt. Es sollte demnach die Beweglichkeit in derart konzentrierten Lösungen einen etwas größeren Wert annehmen als im Falle verdünnter, stets gleiche Zähigkeit des Mediums vorausgesetzt<sup>21)</sup>.

Betrachten wir jedoch statt wässriger Lösungen geschmolzene Elektrolyte, so liegen hier Gebilde mit einem viel höheren dissoziierten Anteil vor, so daß die obige Formel hier angewandt auf schon erheblich kleinere Radien und entsprechend auf größere Beweglichkeiten schließen läßt. Betrachten wir z. B. eine Chlorblei-Schmelze, so folgt hier, eine nur 50prozentige Dissoziation vorausgesetzt (aus der Leitfähigkeit würde, normale Beweglichkeit vorausgesetzt, eine 130 prozentige Dissoziation folgen!) bereits ein zirka halb so großer Radiuswert des Bleiions wie in wässriger Lösung, also eine zirka doppelt so große Beweglichkeit wie im letzteren Falle.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Berechtigung der Anwendbarkeit der Kondensatorformel auf die in diesem Kapitel behandelten Fälle fraglich zu erscheinen vermag; rein physikalische Ueberlegungen führen jedoch zum gleichen Ergebnis, nämlich daß bereits in konzentrierten wässrigen Elektrolytlösungen die Beanspruchung der Lösungsmittelmoleküle durch die Ionen eine derart große sein kann, daß die Ionen ihre normale Größe nicht mehr aufzubauen vermögen und womöglich etwas zu klein und entsprechend schneller als in verdünnten Lösungen ausfallen. In geschmolzenen Elektrolyten, wo die Ionenkonzentration eine sehr erhebliche und die der neutralen Moleküle ent-

sprechend eine sehr geringe ist, findet der Ionenkern keine genügende Anzahl neutraler Moleküle, um das „Flüssigkeitsion“ normal aufzubauen und es werden hier die Ionen (besonders die mehrwertigen, da deren Bedarf an „Hydrat“-Molekülen ein besonders großer ist) schon erheblich kleiner und entsprechend schneller ausfallen. Diese Folgerung, welche gleichzeitig eine Erklärung der vorzüglichen Leitfähigkeit geschmolzener Elektrolyte bildet, wurde sowohl durch Messungen der Ionenbeweglichkeit des  $K_2CrO_4$  in geschmolzenen  $KNO_3$ <sup>22)</sup>, wie durch die der Diffusionsgeschwindigkeit von radioaktiv indiziertem Chlorblei in inaktivem geschmolzenen Chlorblei<sup>23)</sup> experimentell bestätigt.

9. Die partielle Entladung eines Ions infolge äußerer Einwirkung, wie die eines Ferri- oder Thallions zu Ferro- bzw. Thalloion hat keine Aenderung des Potentials zur Folge, da die Wirkung der Ladungsabgabe auf das Potential durch die gleichzeitige Abgabe von Hydratmolekülen kompensiert wird.

Dagegen wird die teilweise Entladung der Doppelschichtbelegung eines Dispersoids, etwa durch Elektrolytzusatz, stets von einer Potentialabnahme begleitet sein, da hier die Teilchengröße keine nennenswerte Aenderung erleiden kann. Da die Stabilität der Kolloide bekanntlich an das Vorhandensein einer schützenden Doppelschichtbelegung gebunden ist<sup>24)</sup>, hat die Potentialabnahme, oder die der letzteren parallele Abnahme der Doppelschichtbelegung Koagulation zur Folge. Nach den neuesten Messungen R. Zsigmondy's<sup>25)</sup> beginnt die langsame Koagulation von Goldteilchen, wenn deren Beweglichkeit durch Elektrolytzusatz auf 5 gesunken ist, oder wenn deren Potential 7 Millivolt oder weniger beträgt. Das Gebiet der schnellen Koagulation wird erst bei  $u = 2$ , also bei einem Potential von 3 Millivolt erreicht. Berechnen wir nach unseren obigen Erörterungen die Ladungen der von R. Zsigmondy benützten Goldteilchen von  $2,4 \cdot 10^{-6}$  cm Radius<sup>26)</sup>, so erhalten wir folgende Werte:

Im „maximoelektrischen“ (vom isoelektrischen am weitesten entfernten) Punkte tragen

<sup>21)</sup> Da die aus den Gefrierpunktsdaten einerseits, aus den Leitfähigkeitsdaten andererseits berechneten Ionisationswerte bereits in verdünnten Lösungen Unterschiede aufweisen (vgl. Noyes und Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 485, 1912), kann ein solcher Vergleich zur Prüfung der obigen Folgerung nicht herangezogen werden. Es sind Versuche im Gange, die Beweglichkeit in konzentrierten Lösungen nach einer direkten Methode zu bestimmen.

<sup>22)</sup> A. H. W. Aten (siehe bei Hevesy, Jahrb. d. Radioakt. **13**, 283, 1916).

<sup>23)</sup> G. v. Hevesy, loc. cit.

<sup>24)</sup> W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 385 (1900), Proc. Roy. Soc. **66**, 110 (1900); The Svedberg, Nova Act. R. Soc. Ups. **2**, 155 (1917).

<sup>25)</sup> R. Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 150 (1917).

<sup>26)</sup> M. v. Smoluchowski, loc. cit., 149.

die betreffenden Goldteilchen 560 Elementarladungen, die langsame Koagulation beginnt, wenn die Doppelschichtbelegung nur mehr aus 56 Elementarladungen besteht, die schnelle Koagulation, wenn die Zahl der Elementarladungen auf 24 gesunken ist.

### Zusammenfassung.

Man bekommt einen allgemeinen Ueberblick über den Zusammenhang zwischen Größe und Ladung der Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten, wenn man vom Satze ausgeht, daß Elektrizitätsträger (Ionen, Dispersoide usw.) bestrebt sind, sich zu einem annähernd konstanten Potential aufzuladen, welches, falls Wasser als Lösungsbzw. Dispersionsmittel dient, rund 70 Millivolt beträgt.

Das Potential eines Ions in verdünnter Lösung, in welcher es als eine alleinstehende geladene Kugel betrachtet werden kann, ist seiner Ladung direkt, seinem Radius umgekehrt proportional. Hier kann dem Satze des konstanten Potentials nur dann entsprochen werden, wenn einer Zunahme der Ladung (Valenz) eine entsprechende Zunahme des Teilchendurchmessers folgt. Diese Zunahme, welche — wie es Diffusionsversuche mit verschiedenwertigen Ionen beweisen — in der Tat stets vorhanden ist, wird durch die stärkere Inanspruchnahme des Lösungsmittels (Hydratation) erreicht, welches mit dem bereits im festen Zustande vorhandenen Ionenkern gemeinsam das „Flüssigkeitsion“ bildet. Die aus dieser Anschauung folgende größere Kontraktion beim Auflösen mehr als einwertiger Elektrolyte in Wasser wird durch das Experiment gleichfalls bestätigt.

Im Gegensatz zu den Trägern freier Ladungen (Ionen), deren Ladung von vornherein gegeben ist und die dann für die entsprechende Teilchengröße sorgen, um auf diese Weise der Bedingung des „konstanten Potentials“, die auch die Konstanz von  $\epsilon/R$  bedingt, zu entsprechen, betrachten wir Dispersoide (hier ist die Ladung im Sinne der Helmholtz'schen Theorie in Form von Doppelschichtbeladungen vorhanden) als Elektrizitätsträger, deren Größe von vornherein gegeben ist (bestimmt etwa durch die Art der Herstellung des Kolloids) und deren Doppelschichtladung sich derart gestaltet, daß dadurch das Potential, d. h. die Spannung des Doppelschichtkondensators, den erwähnten konstanten Wert erhält.

Die Ladung kleiner Dispersoide steigt nur wenig schneller als die erste Potenz des Teilchenradius an, hier ist entsprechend  $\epsilon/R$  nahezu

konstant, mit zunehmender Teilchengröße wird der Anstieg der die Ladung als Funktion des Radius darstellenden Kurve steiler; bei einer Teilchengröße von  $10^{-4}$  cm wird bereits praktisch der Zustand erreicht, wo die Teilchenladung mit dem Quadrat des Radius zunimmt, d. h.  $\epsilon/R^2$  konstant bleibt.

\* \*

Aus der Konstanz des Potentials folgt die Konstanz der Beweglichkeit im elektrischen Felde, welche in den üblichen Einheiten der „molekularen Ionenbeweglichkeiten“ ausgedrückt rund 50 entspricht. Die Abweichung, welche die Beweglichkeiten von Ionen von dieser Zahl zeigen — und die den Gegenstand weiterer Beziehung bilden (z. B. Bredig'sche periodische Beziehung) —, kommen vom Standpunkt der entwickelten Anschauung nicht in Betracht, da diese das außerordentlich große Intervall von über 1 bis  $10^{10}$  Elementarladungen umfaßt. Die Differenzen zwischen den Werten der einzelnen Ionenbeweglichkeiten verschwinden übrigens bekanntlich bei höherer Temperatur. Von der Temperatur unabhängig, durchaus im Sinne der entwickelten Anschauung, zeigen jedoch große, vornehmlich organische Ionen eine kleinere Beweglichkeit als 50. Die Größe der im festen Zustande vorhandenen Kerne dieser Ionen überschreitet bereits die normale Ionenlänge, wodurch solche Träger, auch wenn sie beim Aufbau des „wässrigen Ions“ auf die Aufnahme des Lösungsmittels (Hydratation) völlig verzichten, einen anomal großen Durchmesser und entsprechend eine zu kleine Beweglichkeit aufweisen müssen. Die Berechnung der letzteren ist jedoch in diesem Falle nach der Formel

$$\mu_{18^\circ} = \frac{7n}{0,00244 \sqrt{M}},$$

wo  $n$  = Valenz des Ions,  $M$  = Molekulargewicht des Ionenkerns bedeuten, möglich.

In konzentrierten Lösungen, insbesondere im Falle geschmolzener Elektrolyte — wo die Ionenkonzentration eine außerordentlich hohe ist — kann wegen Mangel an genügenden „Lösungsmittelmolekülen“, d. h. an undissoziierten Salz-molekülen, die normale Ionenlänge nicht erreicht werden. Diese Ueberlegung, wie auch die Anwendung der Kondensatorformel auf diesen Fall, führt zum Ergebnis, daß z. B. das  $Pb^{++}$  im geschmolzenen Chlorblei eine mehr als doppelt so große Beweglichkeit aufweisen muß wie in Wasser, und daß eine so weitgehende Dissoziation wie die der geschmolzenen Elektrolyte mit einer normalen Ionenbeweglichkeit unvereinbar ist, woraus die



bekanntlich anomal große Leitfähigkeit geschmolzener Elektrolyte unmittelbar folgt.

\* \* \*

Die partielle Entladung eines Ions infolge äußerer Einwirkung, wie die des  $\text{Fe}^{+++}$  zu  $\text{Fe}^{++}$ , oder des  $\text{Ti}^{+++}$  zu  $\text{Ti}^{+}$  hat keine Änderung des Potentials zur Folge, da hier das Teilchen in der Lage ist, die Potentialänderung infolge Ladungsabgabe durch eine gleichzeitige Hydratwasserabgabe zu kompensieren. Dagegen wird die teilweise Entladung der Doppelschichtbelegung, etwa durch Ionadsorption infolge Elektrolytzusatz, stets von einer Potentialabnahme begleitet, da hier die Teilchengröße praktisch unverändert bleibt.

Da die Stabilität der Kolloide bekanntlich an das Vorhandensein einer vor der Koagulation schützenden Doppelschicht gebunden ist, so hat die Potentialabnahme bei Ladungsabgabe der Doppelschichtbelegung Koagulation zur Folge. Nach den neuesten Messungen Zsigmondy's beginnt die langsame Koagulation von Goldteilchen ( $r = 2,4 \cdot 10^{-6}$  cm) durch Elektrolytzusatz bei einem Teilchenpotential, dem nach unserer Berechnung 56 Elementarladungen entsprechen, und man gerät in das Gebiet der schnellen Koagulation, wenn diese Zahl auf 24 gesunken ist, wogegen im normalen Zustande (Beweglichkeit = 50) die Zahl der Elementarladungen des Teilchens etwa 560 beträgt.

## Die Leitfähigkeit der Dispersoide.

Von G. v. Hevesy (Budapest).

(Eingegangen am 7. Oktober 1917.)

Die Leitfähigkeit eines beliebigen Mediums wird einerseits durch die Elektrizitätsmenge bestimmt, welche im gegebenen elektrischen Felde in Bewegung gesetzt wird, andererseits durch die Geschwindigkeit, mit welcher die Ladungsträger sich bewegen.

Die Dispersoide sind im Sinne der Helmholtz-Smoluchowski'schen Theorie<sup>1)</sup> keine Träger freier Ladungen, sondern nur von elektrischen Doppelschichten, d. h. die negative Ladung z. B. eines Goldteilchens wird durch die nur ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  cm entfernte positive Ladung von Wassermolekülen oder anderen Ionen kompensiert; im elektrischen Felde jedoch werden die Doppelschichtbewegungen gegeneinander verschoben und es tritt die Bewegung des negativen Goldkolloids zum positiven Pol ein. So wird jedes Dispersoid zum Träger der Elektrizität und es wird das negative Goldkolloid mit seiner Ladung trotz deren Doppelschichtnatur an der Leitung ebenso teilnehmen, wie es ein Goldion tun würde.

Kennen wir Geschwindigkeit, Teilchenzahl und Teilchengröße des Dispersoids, so sind wir auch in der Lage, wie in der vorangehenden Abhandlung besprochen, seine Ladung nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{4 \pi \eta u R_1 R_2}{R_2 - R_1}$$

zu berechnen, wo  $R_1$  = Radius des Dispersoids,  $R_2 - R_1 = 5 \cdot 10^{-7}$  cm die Schichtdicke des

Doppelschichtkondensators,  $\eta$  = die Zähigkeit des Lösungsmittels,  $u$  = die kataphoretische Geschwindigkeit des Teilchens; oder, falls wir die Ladung in Vielfachen des Elementarquantums ausdrücken, erhalten wir für die „Wertigkeit“ des Dispersoids  $n$  den Wert

$$n = \frac{4 \pi \eta u R_1 R_2}{R_2 - R_1 \cdot 4,7 \cdot 10^{-10}}$$

Ist  $Z$  = Anzahl der Dispersoidteilchen in ccm und  $N$  = Loschmidt'sche Zahl, so ist die spezifische Leitfähigkeit des Dispersoids

$$\sigma = \frac{Z \cdot 4 \pi \eta u R_1 R_2}{N \cdot 300 \cdot (R_2 - R_1) \cdot 4,7 \cdot 10^{-10}} \cdot u.$$

\* \* \*

Soweit aus der Literatur ersichtlich, ist die einzige gleichzeitige Ermittlung von Teilchengröße, Teilchenzahl und Leitfähigkeit eines Dispersoids die von J. Stock<sup>2)</sup>, der die Leitfähigkeit des reinen Nitrobenzols, Anilins, Methylalkohols usw. ermittelte und deren Zunahme nach der Suspendierung von Quarzteilen. Für die Leitfähigkeit fand er im ersten Falle den Wert von  $1,1 \cdot 10^{-7}$  Ohm<sup>-1</sup>, im zweiten Falle Werte, die zwischen  $4 \cdot 10^{-7}$  und  $10 \cdot 10^{-7}$  Ohm<sup>-1</sup> schwankten. Die durch die Doppelschicht der Quarzteile bedingte Leitfähigkeit betrug demnach  $3 \cdot 10^{-7}$  bis  $9 \cdot 10^{-7}$  Ohm<sup>-1</sup>, falls  $1,26 \cdot 10^{11}$  Teilchen von  $10^{-4}$  cm Radius suspendiert waren. Für  $u$  wurde die Zahl 8 gefunden.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, u. M. v. Smoluchowski, Graetz's Handbuch der Elektrizität 2.

<sup>2)</sup> J. Stock, Krakauer Anz. A, Juni 1912, 653. Die Abhandlung von A. Dumanski (Koll.-Zeitschr. 9, 262, 1911) enthält bis auf die Beweglichkeit alle zur Berechnung erforderlichen Daten.

Nach der obigen Formel berechnet sich für  $\sigma$  der Wert  $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}$ , dessen Uebereinstimmung mit dem gefundenen als durchaus befriedigend bezeichnet werden kann.

Daß die Resultate von Stock<sup>3)</sup> die Helmholtz'sche Theorie bestätigen, wurde bereits vom Genannten wie von M. v. Smoluchowski<sup>4)</sup> gefolgert und zur Berechnung der Schichtdicke der Doppelschicht und der Ladungsdichte benützt.

Wir wollen im folgenden die Leitfähigkeit einer kolloiden Lösung von Metallen berechnen. Betrachten wir z. B. eine 0,1 prozentige Lösung von kolloidem Gold in Wasser, die Teilchenbeweglichkeit soll die normale, d. h. in den üblichen Einheiten der Beweglichkeit ausgedrückt 50 betragen, der Teilchenradius im Falle a)  $10^{-7} \text{ cm}$ , im Falle b)  $10^{-6} \text{ cm}$ , im Falle c)  $10^{-5} \text{ cm}$  sein.

Die Teilchenzahl  $Z$  pro ccm beträgt

- a)  $Z = 1,2 \cdot 10^{16}$   
 $n = 5$   
 $\sigma = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}$
- b)  $Z = 1,2 \cdot 10^{13}$   
 $n = 120$   
 $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}$
- c)  $Z = 1,2 \cdot 10^{10}$   
 $n = 8350$   
 $\sigma = 8,4 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1}$

Whitney und Blake<sup>5)</sup> fanden für die Leitfähigkeit kolloider Goldlösungen den Höchstwert von  $1,3 \cdot 10^{-5}$ . Nach mehrfacher katalytischer Abscheidung und Wiederauflösung des Goldes sank die Leitfähigkeit bis auf  $1,8 \cdot 10^{-6}$ ; wenn man noch die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Wassers  $1,3 \cdot 10^{-6}$  subtrahiert, bleibt der Wert von  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}$  für die Leitfähigkeit der kolloiden Goldlösung.

Der Rückgang der Leitfähigkeit bei wiederholter Ausfällung und Wiederauflösung des Dispersoids dürfte teilweise davon herrühren, daß die ev. vorhandenen Elektrolyte immer mehr entfernt wurden; eine andere mögliche Ursache ist die ständige Vergrößerung der Goldteilchen bei der Wiederauflösung, die nach den obigen Erörterungen gleichfalls eine Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge hat.

<sup>3)</sup> J. Stock, loc. cit.

<sup>4)</sup> M. v. Smoluchowski, Graetz's Handbuch der Elektrizität 2, 397.

<sup>5)</sup> Whitney und Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

Whitney und Blake haben keine genaue Teilchenzahl und Teilchengröße ermittelt, diese Werte scheinen sich jedoch zwischen denselben Grenzen bewegt zu haben wie die der Beispiele a), b) und c), deren Ergebnisse der Größenordnung nach mit den ihrigen übereinstimmen.

Jedenfalls dürfte  $0,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}$  die größte Leitfähigkeit sein, die eine kolloide Edelmetalllösung aufweisen kann. Eine größere Leitfähigkeit würde entweder die Herstellung kleinerer Teilchen als solche mit einem Radius von  $10^{-7} \text{ cm}$  bedingen, oder aber die Erreichung höherer Konzentrationen, die nach R. Zsigmondy<sup>6)</sup> kaum zu erwarten sind<sup>7)</sup>.

Das kolloide Eisenhydroxyd<sup>8)</sup> läßt sich in größerer Konzentration herstellen, entsprechend findet man Leitfähigkeitswerte bis  $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}$ . Arsentrisulfid-Dispersoide<sup>9)</sup> zeigen Leitfähigkeiten bis  $1,9 \cdot 10^{-5}$ , dialysierte Albumine nach Pauli und Müller<sup>10)</sup>  $1,6 \cdot 10^{-5}$  und Zinnsäure<sup>11)</sup> ( $u = 57$ )  $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$ .

Mangels entsprechender Daten ist ein Vergleich dieser Zahlen mit der Theorie nicht möglich, jedenfalls überschreitet in keinem Falle die Leitfähigkeit eines Dispersoids die einer  $\frac{1}{10000}$  n. Salzlösung. Wie bereits erwähnt, rührt die geringe Leitfähigkeit lediglich von der geringen Teilchenzahl her, denn ein Dispersoid führt nicht weniger, ja sogar stets  $\left(\frac{R}{d} + 1\right)$  mal mehr

Elektrizität mit als ein gleich großes und schnelles Ion, wo  $R$  die Teilchengröße,  $d$  die Doppelschichtdicke  $= 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  bedeutet.

Suchen wir die Frage zu beantworten, welche freie Ladung ein Träger besitzen müßte, um dieselbe Geschwindigkeit zu erlangen wie ein gleich großer und schneller Doppelschichtträger, so haben wir die Ladung des letzteren mit der zuletzt erwähnten Größe  $\left(\frac{R}{d} + 1\right)$  zu dividieren.

Dieser Zusammenhang dürfte bei der Erforschung der Konstitution der Doppelschicht von Wert sein.

<sup>6)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 97.

<sup>7)</sup> Vgl. auch Billiter, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 307 (1903); Blake, Amer. Journ. of Science 16, 431 (1903); Picton und Linder, Journ. Chem. Soc. 137 (1892).

<sup>8)</sup> Barus und Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 278 (1891); Duclaux, Koll.-Zeitschr. 3, 133 (1908); Whitney u. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

<sup>9)</sup> Malfitano, Compt. rend. 143, 40, 141 (1906).

<sup>10)</sup> Vgl. Duclaux, loc. cit.

<sup>11)</sup> S. Glixelli, Koll.-Zeitschr. 13, 198 (1913).



Den eventuellen Anteil der äußeren Doppelschichtbelegung an der Elektrizitätsleitung haben wir bis jetzt unberücksichtigt gelassen. Experimentell ließ sich letzterer noch nicht nachweisen und die Genauigkeit der vorliegenden Leitfähigkeitsangaben genügt nicht, um die Frage mit ihrer Hilfe zu entscheiden. Immerhin erscheint die Teilnahme der äußeren Belegung an der Elektrizitätsleitung in dispersen Systemen wahrscheinlich, welcher gerecht zu werden die obige Formel mit einem Koeffizienten von rund 2 multipliziert werden müßte.

### Zusammenfassung.

Die spezifische Leitfähigkeit einer dispersen Lösung läßt sich, falls Teilchenzahl, Teilchengröße und Beweglichkeit bekannt sind, nach der Formel

$$6 = \frac{Z}{N} \cdot \frac{4 \pi \eta u R_1 R_2}{300 \cdot (R_2 + R_1) 4,7 \cdot 10^{-10}} \cdot u$$

berechnen.

Ein disperses Teilchen führt  $\left(\frac{R}{d} + 1\right)$ -mal mehr Elektrizität mit als ein gleich großes und schnelles Ion.

## Periodische Erscheinungen bei Fermenten als Folge ihrer kolloiden Beschaffenheit.

Von J. Temminck Groll.

(Eingegangen am 21. August 1917.)

(Aus dem Physiologischen Laboratorium der Universität Amsterdam.)

Die Bedeutung der Kolloidchemie für die allgemeine Fermentlehre ist wohl seit den grundlegenden Arbeiten Bredig's ohne weiteres für jeden klar, und die Neigung, für jede neu auftauchende merkwürdige Fermenteigenschaft ein Analogon bei anorganischen Kolloiden zu suchen, ist sehr verständlich.

Als ich meine Untersuchungen mit Urease, das Harnstoff spaltende Enzym der Sojabohne, anfang, war es mein Ziel, die von S. Arrhenius<sup>1)</sup>, Madsen, Tammann usw. studierten Einflüsse von bestimmten Temperaturen bei längerer Einwirkung bei diesem Enzym zu studieren. Bekanntlich fanden Arrhenius c. s. dabei eine Zersetzung der benutzten Fermente, welche ungefähr der Reaktionsgleichung einer monomolekularen Reaktion folgte. Die Urease ist sehr geeignet für physikalisch-chemische Fermentstudien dieser Art, da gute Präparate ohne viel Mühe und Kosten in beliebigen Mengen zu bereiten sind, und die von van Slyke<sup>2)</sup> ausgearbeitete Bestimmungsmethode ihrer Wirksamkeit sehr genau ist.

Bei diesen Studien traf ich auf eine merkwürdige Erscheinung, die, wenn auch nicht immer in so deutlicher Form, auch bei anderen Enzymen auftritt, und die wahrscheinlich eine Folge ihrer kolloiden Beschaffenheit ist, da übereinstimmende Eigenschaften auch bei anorganischen Kolloiden nachgewiesen werden konnten.

Das von mir benutzte Ferment-Präparat wurde nach Jansen<sup>3)</sup> bereitet. Die gemahlene Sojabohne wurden mit fünf Teilen destillierten Wassers ausgezogen, filtriert oder zentrifugiert und die klare Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Glyzerin konserviert.

Die Wirksamkeit des Ferments wurde bestimmt mit der Methode von van Slyke, eine Methode, welche auch für Harnstoffbestimmung im Harn und im Blute sehr empfehlenswert ist. 5 ccm einer zweiprozentigen Harnstofflösung wurden mit 3 ccm einer 0,6 prozentigen Kaliummonophosphatlösung ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) in einen Thermostaten (35°) gebracht; nachdem die Mischung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden 2 ccm des fraglichen Präparates hinein pipettiert. Nach einer Einwirkung von einer halben Stunde wird die Reaktion beendet durch Hinzufügen von 5 g festen Kaliumkarbonats. Das aus dem Harnstoff gebildete Ammoniak wird durch einen kräftigen Luftstrom übergesaugt in ein Gefäß mit zehntel-normaler Schwefelsäure. Die nicht durch Ammoniak gebundene Schwefelsäure wird mit zehntel-normaler Lauge zurücktitriert, mit Alizarin-Sulfosäure als Indikator.

In den folgenden Tabellen ist somit die gebundene Säure ein Maß für die Stärke der Fermentpräparate.

Eine Flasche mit einem zwei Wochen alten Präparat wurde in einen Thermostaten mit Ostwald'schem Regulator gestellt; die Stärke des Ferments an verschiedenen Tagen war die folgende:

<sup>1)</sup> Svante Arrhenius, Immunochemie (Leipzig 1907).

<sup>2)</sup> van Slyke c. s. siehe u. a. Journ. of Biol. Chemistry 19, 141 (1914).

<sup>3)</sup> Jansen, Chem. Weekblad 12, 482 (1915).

Daten	Stärke (Zahl der ccm gebundener Säure)
2. September	11,6
8. "	4,5
16. "	3,5
23. "	8,5
25. "	9,8
28. "	9,4
1. Oktober	6,3
4. "	4,8
8. "	8,65
12. "	7,45

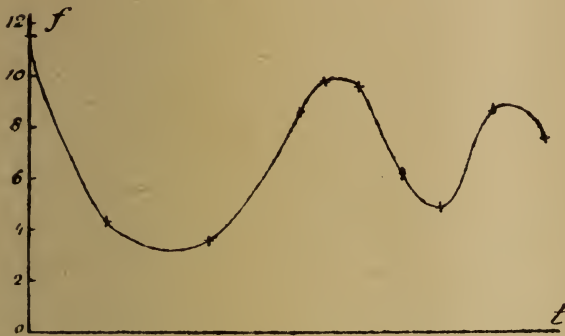


Fig. 1

Da das Präparat am 12. Oktober ganz aufgebraucht war, konnte dieser Versuch nicht weitergeführt werden.

Wenn man die erhaltenen Ergebnisse graphisch darstellt (Fig. 1) und die Fermentkraft auf der Abszisse, die Zeiten auf der Ordinate aufträgt, so sieht man eine Wellenlinie mit langsam abnehmender Amplitude. Die Stärke des Ferments nimmt somit erst ab, steigt dann, um später wieder kleiner zu werden.

Ein ähnlicher Versuch wurde gemacht mit einem bei 45° aufbewahrten Präparat mit folgenden Resultaten:

Daten	Stärke (Zahl der ccm gebundener Säure)
10. September	10,7
21. "	9,9
24. "	7,1
27. "	5,85
30. "	2,7
2. Oktober	4,5
5. "	4,4
7. "	2,85
11. "	4,0
14. "	3,1

Hier sehen wir also (Fig. 2) eine langsame Abschwächung und eine Kurve, die einer Sinusoide gleicht.

Bei 55° und 65° bekommt man die folgenden Zahlen:

55°		65°	
Daten	Gebund. Säure ccm	Daten	Gebund. Säure ccm
22. Sept.	9,75	2. Sept.	11,6
24. "	6,4	3. "	7,1
27. "	6,4	4. "	3,6
29. "	3,3	6. "	1,05
30. "	1,9	7. "	0,7
1. Okt.	2,05	8. "	0,35
2. "	1,65		
5. "	1,1		
7. "	0,8		

Bei 55° sehen wir eine Kurve, welche deutlich sich an die monomolekulare Kurve nähert (Fig. 3), bei 65° dagegen sind keine Wellen mehr wahrzunehmen (Fig. 4).

Nachdem das Präparat etwa 1½ Monat bei Zimmertemperatur aufbewahrt war, machte ich wieder einen Versuch bei 35°.

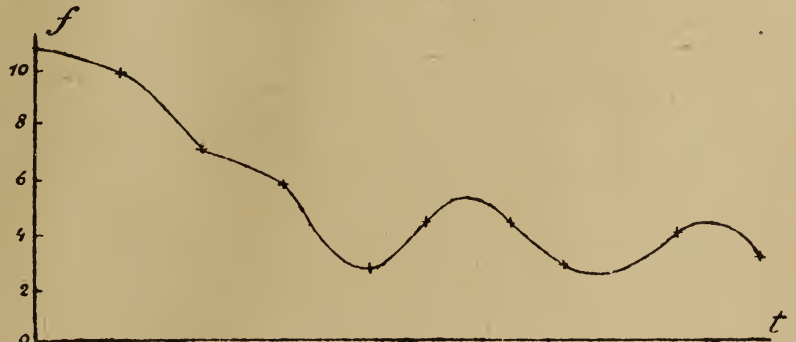


Fig. 2

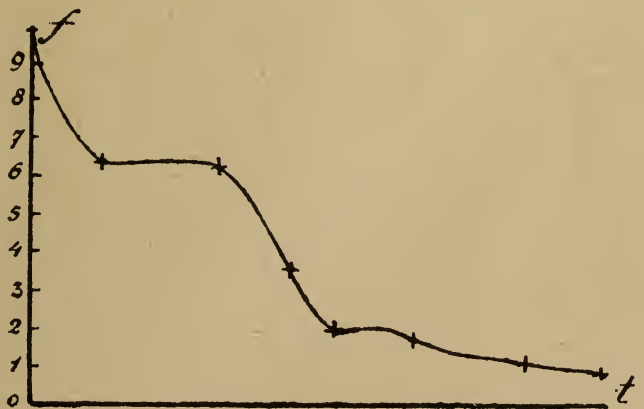


Fig. 3



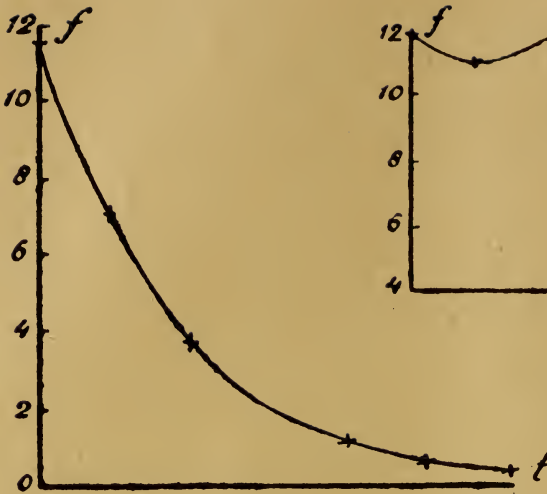


Fig. 4

Die Zahlen waren folgende:

4. Oktober	9,1	ccm gebundene Säure.
8. "	8,65	"
12. "	9,7	" (duplo 9,7 ccm)
15. "	9,2	" ( " 9,5 " )

Die Schwingungen sind hier viel kleiner als bei demselben Präparat, als es etwa einen Monat jünger war.

Ein frisch bereitetes Präparat wurde sogleich in den Thermostaten bei 35° gestellt. Auch hier sieht man Schwingungen, welche deutlich über die Wahrnehmungsfehler hinausgehen (Fig. 5).

Daten	Stärke ccm	Doppelbestimmung ccm
28. Oktober	11,9	12,0
30. "	11,15	—
3. November	12,1	11,6
6. "	9,55	9,5
8. "	10,7	10,75

(Vom 8. zum 9. November blieb das Präparat während 24 Stunden bei Zimmertemperatur, da der Thermostat defekt war.)

10. November	11,0	11,15
11. "	9,1	9,5
13. "	9,0	9,4
16. "	8,0	8,3
19. "	7,6	7,3
20. "	6,7	7,0

Die Reaktionskurven, welche wir bekommen, sind also bei niederen Temperaturen keine monomolekularen Kurven und wir sehen eine deutlich ausgeprägte Periodizität in der katalytischen Stärke des Ferments.

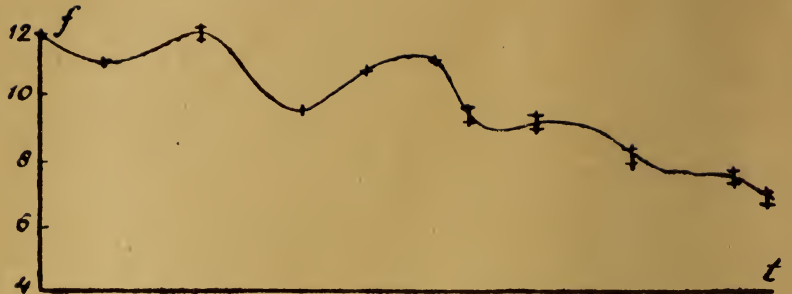


Fig. 5

Das eigentümliche Betragen, das Fräulein J. A. de Jonge<sup>4)</sup> im hiesigen Laboratorium bei Pankreaslipase fand und das ich unten ausführlicher besprechen werde, ist das einzige mir aus der Literatur bekannte Beispiel, daß ein Ferment abwechselnd stärker und schwächer wird; das Phänomen ist da aber komplizierter durch die entgegengesetzte Periodizität des Vermögens, durch Natriumcholat aktiviert zu werden.

Besehen wir aber die von Arrhenius erhaltenen Zahlen etwas genauer und stellen wir sie graphisch dar, so kommt auch hier ein übereinstimmendes Phänomen zum Vorschein, aber gewiß weniger deutlich.

Wir sehen nicht eine reine monomolekulare Kurve, sondern eine Linie, welche leicht darumschlängelt. Sehr deutlich ist dies bei einer Kurve für die Zahlen der Selbstzersetzung

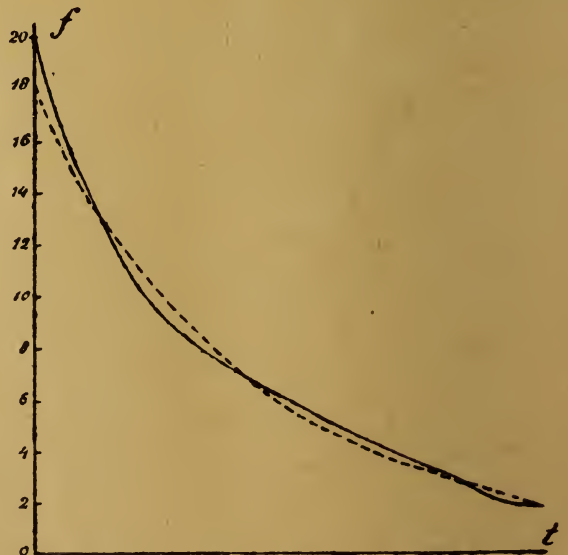


Fig. 6

<sup>4)</sup> J. A. de Jonge, Archives Neerl. de Physiol. 1, 182 (1917).

der „Lab“ gezeichneten Kurve (Fig 6). [Immunochemie S. 57.] Die Temperatur war 47,55°.

Zeit (Minuten)	Stärke (wahrgenommen)	Stärke (berechnet)
10	7,1	7,1
12,5	5,9	5,9
15	5,0	4,8
17,5	4,0	3,7
20	3,0	3,0
22,5	2,2	2,4
25	1,8	1,9

Diese Erscheinung ist nicht nur bei Fermenten, sondern auch bei andern von diesen Autoren untersuchten Stoffen (Toxinen, Antitoxinen) wahrzunehmen, wenn man ihre Zahlen genau studiert (z. B. die Zahlen für Vipernlysine S. 26).

Onodera, welcher leider mit Urease nur einen Versuch machte bei einer konstanten, aber nicht von ihm genannten Temperatur, fand, daß seine Zahlen nicht ganz mit denen einer monomolekularen Reaktion übereinstimmen; verbindet man die von ihm gefundenen Punkte durch eine fließende Kurve, so ist auch hier eine um die monomolekulare Kurve sich schlängelnde Linie zu sehen. Er selbst zeichnete eine Kurve, die zwischen den erhaltenen Punkten hindurchläuft; somit kommt bei seiner Figur die Wellenlinie nicht so deutlich zum Vorschein.

Zeit (Tage)	Stärke (gebundene Säure)
t = 0	21,65
2	21,37
5	20,10
9	17,96
13	14,16
16	12,16
20	9,8
23	8,71
29	5,26
33	4,10
40	2,90
44	2,55
52	1,72

Nachdem ich diese Erscheinungen bei Urease wahrgenommen hatte, untersuchte später de Bruyne<sup>5)</sup> auf meine Bitte das Verhalten eines anderen Ferments, des Ptyalins.

Er fing damit an, die Speichellösung im Thermostaten aufzubewahren und täglich mit

<sup>5)</sup> de Bruyne wird selbst über seine Versuche in den „Archives Neerl. de Physiol.“ berichten.

der Methode von N. Schoorl<sup>6)</sup> den aus Stärke gebildeten Zucker (in einer bestimmten Zeit) zu bestimmen. Es ergab sich, daß das Abnehmen der Kraft des Ferments hier nicht der Reaktionskurve einer monomolekularen Kurve folgte: anfangs nahm die Kraft nur langsam ab und später geschwinder, auch lagen die wahrgenommenen Punkte nicht regelmäßig auf, sondern abwechselnd über und wieder ein wenig unter der Kurve; aus Doppelbestimmungen ergab sich, daß es sich nicht um Bestimmungsfehler handelte. Darauf kam er auf den Gedanken, daß es bei Ptyalin vielleicht wohl regelmäßige Schwingungen gibt, aber in einem viel schnelleren Tempo als bei Urease. Als er nicht täglich, sondern an einem Tage jede Stunde oder Dreiviertelstunde eine Bestimmung machte, bekam er wirklich ziemlich regelmäßige Wellenlinien, jedoch mit geringerer Amplitude als bei Urease bei niedrigeren Temperaturen.

Sowohl aus den obigen Untersuchungen mit Urease, als auch aus denjenigen mit Lipase (de Jonge), Ptyalin (de Bruyne) kann man schließen, daß während der Selbstzersetzung von Fermentlösungen zwei Phänomene sich gleichzeitig abspielen:

1. Eine irreversible chemische Zersetzung, welche (meist, bei Ptyalin aber nicht) monomolekular verläuft und die wir am deutlichsten wahrnehmen bei der Zersetzung der Urease bei höheren Temperaturen (65°).

2. Eine abwechselnde Zunahme und Abnahme der Stärke der jederzeit noch anwesenden Fermentmenge, welche einer Sinusoide folgt.

Diese Phänomene sehen wir am deutlichsten bei niederen Temperaturen (z. B. Fig. 1, Urease bei 35°).

Die Resultate der beiden Linien (Sinusoide und monomolekulare Kurve) sehen wir bei Urease bei dazwischen gelegenen Temperaturen (45°, 55°).

Bei diesen Fermenten (Urease usw.) haben wir also ein Beispiel einer periodischen Erscheinung, welche nicht direkt gebunden ist am Lebensprozeß einer pflanzlichen oder tierischen Zelle.

G. Bredig hat schon angegeben, wie wichtig es ist, solche Erscheinungen zu studieren: „Beschreibungen einfacher periodischer Erscheinungen sind in der chemischen Literatur ziemlich selten, verdienen aber doch einige Beachtung, vielleicht auch vom Standpunkt der Frage aus, wie bei biologischen Vorgängen deren

<sup>6)</sup> N. Schoorl, Zeltschr. f. angew. Chem. 10, 635 (1897).



Periodizität aus chemischen und physikalischen Tatsachen abzuleiten wäre.“

Aus dem im Anfang angegebenen Grunde schien es mir interessant zu untersuchen, in wie weit diese merkwürdige Fermenteigenschaft sich auch bei anorganischen Kolloiden hervor- tut, da auch die Tatsache, daß Ureasepräparate mit gleicher Anfangsstärke aber anderer „Vor- geschichte“ nicht dieselbe Kurve geben, auf eine Kolloideigenschaft hinweist.

Daß auch bei nicht kolloiden anorganischen Reaktionen periodische Erscheinungen sich her- vortun, ist bekannt, und es ist vielleicht nicht ohne Bedeutung, einige davon zu nennen.

In der Einleitung seiner zweiten Abhand- lung: „Periodische Erscheinungen bei der Auf- lösung des Chroms“ gibt Wilh. Ostwald<sup>7)</sup> einige ältere periodische Reaktionen, welche mit der Passivität der Metalle verknüpft sind. Die Erscheinungen, welche er selbst am Chrom studierte, waren in kurzem die folgenden:

Chrom löste sich mit periodisch wechseln- der Geschwindigkeit in Säuren. Als er den Druck des entwickelten Wasserstoffs mit einem Kymographion, von ihm Chemograph genannt, registrierte, bekam er in einigen Fällen regel- mäßige Wellenlinien.

Verschiedene Unreinheiten hatten einen großen Einfluß auf diese Linien: z. B. kolloide (die Dextrine, womit die Tüllsäckchen appretiert waren, in welchen das Chrom aufgehängt war). Auch Brauer<sup>8)</sup> fand, als er die elektrischen Erscheinungen verfolgte, welche die Lösung des Chroms begleiten, analoge Kurven.

G. Bredig<sup>9)</sup> und seine Mitarbeiter stu- dierten eine andere periodische Erscheinung bei der Zersetzung einer reinen Wasserstoffper- oxydlösung unter dem Einflusse reinen Queck- silbers. Stellen wir das immer in 10 Minuten zersetzte Peroxyd graphisch dar, so bekommen wir mehr oder weniger regelmäßige Wellen- linien.

Die Verbindung von zwei aufeinander fol- genden Punkten ist freilich nicht genau, da während jeder Minute die Reaktionsgeschwin- digkeit mehrere Male sich ändert: Man sollte also eine Linie bekommen, die sich um eine langsame Wellenlinie schlängelt.

<sup>7)</sup> Wilh. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 33 und 204 (1900).

<sup>8)</sup> E. Brauer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 38, 441 (1901).

<sup>9)</sup> G. Bredig u. Weinmayr, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 601 (1903); G. Bredig u. Wilke, Bio- chemische Zeitschr. 11, 67 (1908).

Physiologisch interessant ist die von G. Bredig<sup>10)</sup> und seinem Mitarbeiter gefundene Tatsache, daß bei bestimmten Wasserstoffionen- konzentrationen keine spontanen Pulsationen auftreten, durch Anschaltung von Wechselstrom jedoch zu solchen reizbar sind, und daß das von Nernst für die Nervenreizung aufgestellte

Gesetz  $\frac{i}{\sqrt{n}} = \text{konst.}$  auch für diese pulsieren-

den anorganischen Katalysen gilt.

Auch ist der Einfluß der Temperatur der gleiche wie für isolierte überlebende Schild- krötenherzen und ist der Einfluß von mehreren chemischen Stoffen (Säuren, Basen, Salzen, Kolloiden) der gleiche, den J. Loeb für pul- sierende Vakuolen<sup>11)</sup> feststellte.

Gibt es also schon einige gut studierte periodische Erscheinungen in der anorganischen Chemie, so sind doch solche bei anorganischen Kolloiden mir nicht aus der Literatur bekannt. Daß beim Suchen nach einem anorganischen kolloiden Katalysator meine Wahl auf die Me- tallsol fiel und ich als zu benutzende Reaktion die Peroxydzersetzung wählte, ist verständlich.

Die von mir angewandten Sole waren fol- gende:

1. Ein Platinsol bereitet nach Bredig [Elektrischer Lichtbogen unter Wasser] (Pt A).

2. Ein Platinsol nach Henrich<sup>12)</sup> [Reduk- tion durch Pyrogallol und nachherige Dialyse] (Pt B).

3. Ein rotes Goldsol, bereitet durch Reduk- tion von Goldchlorid mit Zucker; dieses Prä- parat war schon etwa zwei Jahre alt (Au A).

4. Ein rotes Goldsol, bereitet durch Reduk- tion von Goldchlorid mit Wasserstoffperoxyd in fast neutralem Medium<sup>13)</sup> (Au B).

Die katalytische Kraft wurde auf folgende Weise bestimmt:

10 ccm einer etwa 0,5prozentigen Lösung von Wasserstoffperoxyd (Merck) mit 10 ccm einer geeigneten Puffermischung oder verdünn- ter Lauge wurden in einem Thermostaten mit Ostwald'schem Regulator (25°) auf konstante Temperatur gebracht. Bei den meisten Ver- suchen wurden nun 2 ccm des fraglichen Me-

<sup>10)</sup> G. Bredig u. Kerb, Verh. des Naturhist.- Med. Ver. Heidelberg. (Herr Prof. Bredig machte mich freundlichst auf diese Arbeit durch Zusenden eines Sonderabdrucks aufmerksam.)

<sup>11)</sup> Siehe Gertrud Woker, Die Katalyse I (Stuttgart 1910), u. a. 458—460.

<sup>12)</sup> Henrich, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 609 (1903).

<sup>13)</sup> Temminck Groll, Chemisch Weekblad 13, 617 (1916).

tallsols zupipettiert und kräftig umgeschwenkt. Die Reaktion wurde nach einer bestimmten Zeit (in den meisten Versuchen eine halbe Stunde) beendet durch Hinzufügen von 3 ccm einer 20proz. Schwefelsäure, und das nicht zersetzte Peroxyd mit zwanzigstel-normal Permanganatlösung titriert. Die Differenz zwischen diesem Titer und die von 10 ccm des benutzten Peroxyds war also ein Maß für das in bestimmter Zeit zersetzte  $H_2O_2$ . (Das zersetzte Peroxyd ist bei den folgenden Versuchen also in ccm  $\frac{1}{20}$  normal Permanganat angegeben.)

In Anfang war mein Plan, die Metallsol in Thermostaten von verschiedener Temperatur aufzubewahren und an verschiedenen Tagen die katalytische Kraft zu bestimmen, so wie es bei Urease gemacht worden war.

Aber bald bemerkte ich, daß dies unmöglich war, da zwei oder drei Bestimmungen sofort nacheinander gemacht sehr wechselnde Resultate ergaben.

Natürlich meinte ich erst, daß dies eine Folge von Bestimmungsfehlern wäre. Nachdem eine große Zahl von Bestimmungen mit allen möglichen Vorsorgen immer solche wechselnden Resultate ergab, hat ich einige mit chemischen Arbeiten vertraute Personen, solche Bestimmungen zu machen, ohne ihnen den Zweck der Bestimmung oder die von mir erhaltenen Zahlen mitzuteilen. Auch sie bekamen ebenso wechselnde Resultate.

Beeinflußt von den bei Urease wahrgenommenen Erscheinungen kam ich zu der Annahme, daß diese Variationen des katalytischen Vermögens auch hier eine Folge der kolloiden Beschaffenheit des Metalls waren und daß die Schwingungen, welche ich erwartet hatte, sich statt wie bei Urease in einigen Tagen oder Wochen abzuspielen, hier in viel kürzerer Zeit, in einigen Minuten oder Sekunden stattfanden.

Um diese Annahme zu stützen, machte ich Versuche mit einer größeren Zahl von Bestimmungen. Meist stellte ich die Flasche mit Metallsol in einen Behälter mit schmelzendem Eis oder abgekühltem Wasser, da es mir wahrscheinlich vorkam, daß die Schwingungen abhängig sind von der Temperatur und daß sie bei niedrigen Temperaturen langsamer sind.

Die Zeit, welche verlief zwischen dem Pipettieren des Sols von einem Kölbchen zum folgenden war meistens 20 Sekunden. In einigen Versuchen war die Zeit jedoch kürzer oder länger.

## Platin.

I. Pt A in schmelzendem Eis; Zwischenzeiten 20 Sekunden, ausgenommen 8—9: 40 Sekunden. Einwirkung  $\frac{1}{2}$  Stunde. 10 ccm  $H_2O_2$  + 10 ccm „Borat“ [ $p_H = 11,0$ ] (Fig. 7b).

Kölbchen Nr. 1	6,44	Kölbchen Nr. 6	6,70
2	5,88	7	6,5
3	6,48	8	6,2
4	6,84	9	6,0
5	6,88		

II. Pt A (neues Präparat) gleiche Verhältnisse, Zwischenzeiten 20 Sekunden (Fig. 7a).

Kölbchen Nr. 1	10,05	Kölbchen Nr. 6	10,45
2	10,4	7	10,27
3	10,5	8	10,23
4	10,8	9	10,45
5	10,6	10	10,6

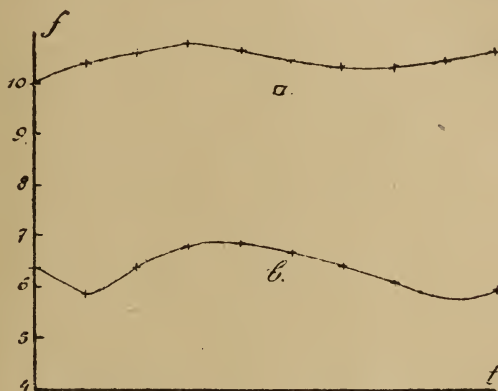


Fig. 7

III. Pt A, 10 Stunden alt; Temperatur 4 bis 5°, Zwischenzeiten 30 Sekunden, 8—9 ausgenommen: 35 Sekunden. Einwirkung  $\frac{1}{2}$  Stunde (Fig. 8a).

Kölbchen Nr. 1	14,98	Kölbchen Nr. 10	13,95
2	14,5	11	13,7
3	14,05	12	13,7
4	13,85	13	13,5
5	14,0	14	13,3
6	13,8	15	13,5
7	13,7	16	13,2
8	13,9	17	13,45
9	14,0		

IV. Pt A, dieselbe wie in III, aber  $\pm$  35 Stunden später. Temperatur etwa 4°. Zwischenzeiten 30 Sekunden, ausgenommen 9—10: 35 Sekunden (Fig. 8b).

Kölbchen Nr. 1	9,15	Kölbchen Nr. 10	9,3
2	9,95	11	9,3
3	9,55	12	9,15
4	9,2	13	8,8
5	9,35	14	8,8
6	9,1	15	8,65
7	8,95	16	9,0
8	9,5	17	8,8
9	9,3		





Fig. 8

V. Pt A (5 Stunden alt). Die Temperatur des Sols war anfänglich  $2^{\circ}$ , aber als das letzte Stückchen Eis im Behälter während des Pipettierens schmolz, stieg die Temperatur bald auf  $5^{\circ}$ . Zwischenzeiten 20 Sekunden, ausgenommen 5—6, 7—8, 16—17 15 Sekunden; 9—10 25 Sekunden; 4—5 30 Sekunden (Fig. 9).

Kölbchen Nr. 1	11,0
2	12,5
3	14,25
4	14,65
5	14,65
6	14,45
7	12,2
8	11,65
9	11,0
10	11,65
11	9,85
12	8,60
13	11,1
14	9,5
15	10,3
16	11,05
17	10,50



Fig. 9

VI. Pt A. Temperatur  $12^{\circ}$ . Zwischenzeiten 15 Sekunden.

Kölbchen Nr. 1	15,5	Kölbchen Nr. 10	14,62
2	15,0	11	14,88
3	14,55	12	13,85
4	15,05	13	14,2
5	15,1	14	13,35
6	15,0	15	14,05
7	13,8	16	13,95
8	15,75	17	14,2
9	15,6		

Um das Platin in schnellem Tempo zufügen zu können, stellte ich kleine Reagenzgläser (sog. Alkaloidgläser) in einen Behälter mit Sand und pipettierte in jedem Gläschen 2 ccm Platinlösung. Das Ganze stellte ich einige Zeit in einen Thermostaten von etwa  $15^{\circ}$ . Dann

wurden die Gläser mittelst einer Pinzette herausgenommen und schnell umgekehrt im Kölbchen, wo sich die schon auf Temperatur gebrachte Mischung von Peroxyd und Borat befand. Nachdem jedes Gläschen ausgeschüttet war, wurde es in das entsprechende Kölbchen geworfen und schnell umgeschwenkt, so daß das in dem Gläschen gebliebene Platinsol sich gleichmäßig mit der Flüssigkeit vermischte.

Die Zwischenzeiten waren 5 Sekunden, ausgenommen 1—2, 2—3 und 3—4 10 Sekunden.

Kölbchen Nr. 1	7,9	Kölbchen Nr. 8	8,15
2	8,6	9	7,25
3	8,3	10	7,95
4	8,0	11	9,1
5	8,75	12	8,5
6	8,1	13	9,0
7	gefallen	14	8,75

### Gold.

VIII. Au A in schmelzendem Eis. Zwischenzeiten 20 Sekunden; ausgenommen 7—8: 40 Sekunden. Bei diesem Versuch benutzte ich eine mehr alkalische Boratmischung ( $p_H = 12$ ).

Kölbchen Nr. 1	8,35	Kölbchen Nr. 5	9,0
2	7,4	6	12,8
3	8,0	7	13,0
4	8,2	8	15,5

Aus den Versuchen mit Platinsol, das bei niedriger und so gut als möglich konstanter Temperatur aufbewahrt worden war, sehen wir also Schwingungen, die nicht ganz unregelmäßig sind. Man muß auch nicht außeracht lassen,

daß besonders bei den kurzen Zwischenzeiten ein kleiner Zeitfehler schon einen bedeutenden Einfluß auf die Regelmäßigkeit der Kurven hat.

Aus Versuch V erhellt es, daß eine kleine Aenderung der Temperatur schon einen großen Einfluß auf die Regelmäßigkeit des Mittelwertes hat, um welchen die Stärke schwingt.

Vielleicht würde man regelmäßigere Kurven bekommen, wenn der Versuch ganz automatisch gemacht werden könnte, so daß auch die Intervalle und die Zeiten, um das Sol vom Behälter ins Reaktionsgefäß zu bringen, sehr genau gleich wären.

Mit einem bei Zimmertemperatur während des Versuches aufbewahrten Platinsol oder mit einem Goldsol scheint selbst bei niedrigen Temperaturen die Schwingungszeit so klein zu sein, daß es nicht möglich ist, einigermaßen regelmäßige Kurven zu bekommen. In diesem Falle ist es also nicht erlaubt, die erhaltenen Punkte durch eine Kurve zu verbinden, da wahrscheinlich schon zwischen jeden zwei gemessenen Punkten sich mehrere Schwingungen abspielen. Auch sehen wir, daß bei Gold die Schwingungen sehr viel größer sind als bei Platin.

\* \* \*

Die folgenden Untersuchungen wurden gemacht, um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, daß die katalytische Kraft bei konstanter Temperatur jeden Augenblick sich ändert.

Platin. Auf ein gegebenes Zeichen pipetierten zwei oder drei Personen jede 2 ccm eines Platinsols zu einer Mischung von Peroxyd und Borat, welche schon auf 25° gebracht war.

Ein Beispiel der erhaltenen Resultate:

Pt B. a) 8,4; 8,5 und 8,35 ccm zersetztes Peroxyd,

b) ein wenig später 8,9 und 8,85 ccm.

Pt A. a) 14,05; 14,05 und 14,2 ccm zersetztes Peroxyd.

b) 13,9; 13,73 und 13,75 ccm zersetztes Peroxyd.

Man sieht, daß die Mengen zersetzten Peroxyds ziemlich gut übereinstimmen. Das Platin war auf Zimmertemperatur gebracht worden, so daß man die Resultate mit denjenigen von Experiment VII vergleichen muß.

Gold. Dieser Versuch wurde mit Gold wiederholt, die Resultate waren hier weniger übereinstimmend als bei Platin, eine Folge zweifelsohne der viel schnelleren Schwingungen mit viel größerer Amplitude.

Ein kleiner Fehler von einer der Personen, und eine minimale Differenz in der Auslaufs-

geschwindigkeit der Pipetten hat in diesem Falle einen ziemlich großen Einfluß. Auch dieser Versuch könnte nur einwandfreie Resultate geben, wenn er ganz automatisch ausgeführt würde.

I.	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ b_1 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 7,55 \\ 8,65 \end{array}$	$\begin{array}{l} a_2 \\ b_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 8,05 \\ 8,45 \end{array}$	$\begin{array}{l} a_3 \\ b_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} 6,65 \\ 9,85 \end{array}$
	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 7,3 \text{ und } 6,7 \\ 7,3 \text{ und } 7,4 \end{array}$	$\begin{array}{l} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 7,1 \\ 7,1 \\ 7,4 \end{array}$		
III.	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ b_1 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 11,0 \\ 11,1 \text{ und } 11,1 \end{array}$	$\begin{array}{l} a_2 \\ b_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 11,0 \text{ und } 11,1 \\ 11,1 \end{array}$	$a_3$	$11,2$

In diesen Fällen wurden die Kölbchen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  so gut als möglich auf die oben angegebene Weise mit Goldsol versehen. Zwischen dem Zufügen des Goldsols zu den Kölbchen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und zu denen der Serie  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  verlief gewöhnlich eine Minute.

Die zitierten Zahlen sind nur ein Beispiel von vielen solcher Gruppen, welche analoge Resultate ergaben.

Nehmen wir nun einen Augenblick an, daß wirklich die katalytische Kraft der Metallsole bei konstanter Temperatur veränderlich ist und um einen bestimmten Wert schwingt, so müssen wir noch eine zweite Annahme machen:

Wenn während der Einwirkung auf das Substrat die Schwingung vor sich geht, so sollten wir doch, nachdem der Katalysator eine halbe Stunde eingewirkt hat, konstante Zahlen bekommen, da alle möglichen Werte sich in dieser Zeit viele Male eingestellt hätten; wir würden nur den Mittelwert dieser Zahlen finden.

Es gibt nun drei Möglichkeiten, durch welche wir nicht konstante Zahlen finden können:

a) Von dem Augenblick an, an dem das Sol mit dem Substrat in Kontakt kommt, hören die Schwingungen auf und wir finden nur die Stärke, welche das Sol im Momente des Einpipettierens hat.

b) Die Schwingungen gehen durch, aber die katalytische Stärke, welche das Sol im Momente des Einfallens besitzt, beeinflusst den Mittelwert, um welchen die neuen Schwingungen sich abspielen.

c) Man kann sich auch eine Kombination dieser Möglichkeit vorstellen. Die Schwingungen hören nicht gleich auf, aber klingen nach einiger Zeit langsam aus, und die Stärke im Augenblick des Einfallens beeinflusst damit diejenige während der übrigen Reaktionszeit.

Um eine Einsicht in diese Möglichkeiten zu bekommen, machte ich folgenden Versuch:



Erst mischte ich das Metallsol mit ein wenig Peroxyd, 10 ccm dieser Mischung wurden pipettiert bei einer Serie von Kölbchen, in welchen sich schon eine vorgewärmte Mischung von Borat und Peroxyd befand.

Am Anfang und am Ende dieser Serie wurde ein Kölbchen aufgestellt, in dem sich schon 3 ccm einer 20 prozentigen Schwefelsäure befanden. Aus der Differenz zwischen dem ersten und letzten Kölbchen konnte man sehen, wie viel Peroxyd in der Metallsol-Peroxyd-Mischung während des Pipettierens zersetzt worden war.

Platin. Neutrales Pt A und neutrales Peroxyd wurden gemischt und nach 15 Sekunden in die Kölbchen pipettiert. Die Quantitäten zersetzten Peroxyds waren die folgenden: 15,1, 14,5, 13,75 und 13,6 ccm. Also eine Differenz von 10 Proz.

Im folgenden Versuch wurde das Platin nicht mit dem Peroxyd, sondern auch mit dem alkalischen Borat-Puffer gemischt. (Ein Vorversuch zeigte, daß das Borat allein keinen Einfluß auf die Schwingungen hat.)

Mit 15 Sekunden Zwischenzeit wurde zugefügt eine Mischung von 40 ccm Pt A, 34 ccm  $H_2O$ , 25 ccm Boratmischung, 1 ccm 30 prozentiges Peroxyd.

Die Quantitäten zersetzten Peroxyds waren: 67,84, 67,68, 65,02, 68,36, 68, 69,17 und 68,78 ccm.

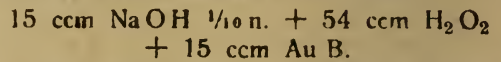
Hier finden wir also zum ersten Male ziemlich gut übereinstimmende Zahlen; nur die dritte Zahl weicht mehr als 2 Proz. ab.

Gold. Auch mit Gold wurden solche Bestimmungen gemacht. Zu einer Mischung von Peroxyd und Borat wurden 10 ccm pipettiert bei einer Mischung von 40 ccm Peroxyd, 30 ccm Borat ( $p_H = 12$ ) und 10 ccm Au A. Nach einer halben Stunde waren in den ersten zwei Kölbchen nur 2,1 und 2,9 ccm zersetzt. Da dies zu wenig war, ließ ich die übrigen noch im Thermostat (2 Stunden 20 Minuten). Die zersetzten Mengen waren 11,85, 17,5, 10,2 ccm.

Bei dieser  $H^+$ -Konzentration fand also nur eine geringe Zersetzung statt und auch die Schwingungen waren wenig beeinflusst. Die größte und die kleinste Zahl haben eine Differenz von  $\pm 75$  Proz.

Um in einem mehr alkalischen Milieu arbeiten zu können, wurde weiter bei den Versuchen mit Goldsol nicht eine Boratmischung, sondern verdünnte Lauge benutzt. Ich fing an mit einer Mischung von 25 ccm Peroxyd, 25 ccm Lauge  $\frac{1}{20}$  n. und 15 ccm Au B. 10 ccm wurden zu einer Mischung von gleichen Teilen

Peroxyd zur Lauge gefügt. In einer halben Stunde waren zersetzt 5,1, 5,45, 6,75 ccm. Die Zersetzung war noch deutlicher, wenn die Goldmischung zusammengesetzt war aus



Von dieser Mischung wurden jedesmal 10 ccm pipettiert zu einer Peroxydmischung (15 ccm NaOH  $\frac{1}{10}$  n. + 69 ccm  $H_2O_2$ ). Die Alkalität der beiden Flüssigkeiten war also etwa 0,018 n.

Zersetzt wurden in diesem Fall in 30 Minuten: 10,35, 10,45, 10,85, 9,8 und 9,3 ccm. Vor dem Pipettieren war das Gold während einer Minute mit der Lauge-Peroxydmischung in Kontakt gewesen.

Auch bei einer Alkalität von etwa 0,033 n. war in einer halben Stunde eine genügende Menge Peroxyd zersetzt. Hier war die Goldmischung während zwei Minuten vor dem Pipettieren mit dem Peroxyd in Kontakt gewesen.

Zersetzt waren: 7,65, 7,2, 7,55, 8,4, 7,2, 7,45 ccm.

Für fünf dieser Zahlen ist die Abweichung nur 6 Proz. Wenn die vierte Zahl wirklich nicht fehlerhaft ist, so ist diese 16 Prozent höher.

Aus den Versuchen mit Goldsol sowie aus denen mit Platin scheint hervorzugehen, daß die Schwingungen nicht vom Substrat (neutrales Peroxyd) allein zum Stehen gebracht werden. Werden sie aber mit dem Peroxyd gemischt bei einer solchen Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher auch eine kräftige Zersetzung stattfindet, so werden sie wenn auch nicht momentan zum Stehen gebracht, doch in zwei bis drei Minuten bedeutend gehemmt.

Wenn diese Hemmung der Schwingungen verursacht würde durch die Bindung von Metallsol und Peroxyd, so sollte diese Bindung am schnellsten verlaufen bei einer  $H^+$ -Konzentration, bei welcher auch die Zersetzung gut verläuft. Wir sehen also, daß die genannten Versuche auf das Bestehen einer abwechselnd großen katalytischen Stärke von kolloiden Lösungen hinweisen.

Da es andererseits nicht unmöglich ist, daß auch bei nicht kolloiden Katalysatoren die Zersetzung des Peroxyds unregelmäßig verläuft, so habe ich die Versuche mit Ferrosulfat in schwach saurer Lösung wiederholt. Die gefundenen Werte stimmten hier gut überein: Bei einer Serie wurden gefunden 6,2, 6,15, 6,05 und 6,1 ccm zersetzten Peroxyds. Bei einer anderen Serie 9,95, 10,25, 10,05, 9,95, 9,85 und 10 ccm.

Da diese Katalyse in schwach saurem ( $\frac{1}{10}$  n.), die Platin- und Goldkatalyse in alkalischem Milieu vor sich geht, so stellte ich alkalische Peroxyd-Boratmischungen während längerer Zeit in den Thermostat. Die zersetzten Mengen Peroxyd waren gut übereinstimmend, z. B. in einem Versuch: 9,0, 9,05, 9,00, 9,1 ccm.

Nur bei Anwendung stärkerer Laugen kamen nach Einwirkung während längerer Zeit kleine Abweichungen vor, z. B. 13,8, 14,5, 13,2 und 13,3 ccm.

In den bei der Goldkatalyse benutzten Zeiten war jedoch keine Schwingung bemerkbar, die über die Versuchsfehler hinausging.

Um für die bei Fermenten und anderen Kolloiden gefundenen Tatsachen eine Erklärung zu geben, gibt es noch zu wenig Daten. Man kann sich jedoch eine vorläufige Hypothese machen darüber, was eigentlich am Ferment oder Metallsol sich ändert, damit es abwechselnd schwächere und stärkere katalytische Wirkungen hat:

Die chemische Zusammensetzung der Fermente und Sole wird sich, was bei Metallsolen ganz natürlich ist, nicht ändern. Was für einen Katalysator aber von größter Bedeutung ist, ist seine gesamte Oberfläche, also seine Dispersität. Meine Meinung, daß es sich wirklich um Dispersitätsänderungen handelt, stütze ich u. a. auf Zahlen aus der schon oben zitierten Abhandlung von Fräulein de Jonge über die Aktivierung von Pankreaslipase durch Cholat. Die Aktivierung studierte de Jonge, um eine Einsicht zu bekommen in die Frage, ob das Cholat die Fermentwirkung beeinflusst durch wirkliche Aktivierung des Ferments oder durch besseres Emulgieren des Oels. Daß gefunden wurde, daß es sich um eine echte Aktivierung handelt, sei nur beiläufig gesagt; für die hier besprochenen Erscheinungen ist eine dabei zugleich gefundene Tatsache von mehr Belang.

Wenn Pankreassaft im Eiskasten aufbewahrt wurde, sah de Jonge zuerst ein Stärkerwerden der Lipasewirkung, nachher ein Abnehmen und wieder ein Stärkerwerden usw., gleich wie es sich bei Urease bei 35° findet. Zugleich wurde immer eine Bestimmung gemacht, bei welcher auch ein wenig einer Lösung von Natriumcholat zugefügt wurde. Hierbei wurde nun die Beobachtung gemacht, daß, wenn die Stärke des Ferments in einem Maximum ist, die Aktivierung in einem Minimum ist und umgekehrt.

Nun ist es wenigstens für mich wahrscheinlich, daß die charakteristische Wirkung von Cholat auf Lipase (und andere Fermente) nicht

direkt eine Folge seiner chemischen Struktur ist, sondern vielmehr seiner physikalischen Eigenschaften. Hat es doch sehr stark das Vermögen, die Oberflächenspannung seiner Lösungen zu erniedrigen.

Einerseits habe ich getrachtet, diese Annahme zu bestätigen durch das Studium einer an anderer Stelle <sup>14)</sup> beschriebenen Beeinflussung der Speichelamylase, welche auch mit chemisch davon durchaus verschiedenen kapillaraktiven Stoffen: Saponin und Alkohol, hervorgerufen wird. Andererseits erhellte es aus im hiesigen Laboratorium von Flohr <sup>15)</sup> auf meine Bitte gemachten Untersuchungen, daß die aktivierende Wirkung von Cholat auf Pankreaslipase ebensogut mit Saponin stattfindet, wobei zugleich hervorkam, daß es eine bestimmte Saponinkonzentration gibt, bei der die Aktivierung ein Optimum erreicht. Es wäre interessant, nachzusehen, ob auch bei anderen Fermentwirkungen, welche von kapillaraktiven Stoffen beeinflusst werden, auch bei einer bestimmten Konzentration die Wirkung ein Optimum hat. Man sollte also bei Fermentwirkungen nicht nur achtgeben auf die in letzter Zeit so gründlich studierte optimale Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch auf die optimale Oberflächenspannung des Milieus.

Die Oberflächenspannung wird zweifelsohne einen Einfluß auf die Dispersität des Ferments haben. Auch bei Amylumlösungen konnte ich durch nur kleine Mengen kapillaraktiver Stoffe eine höher disperse, sich mit Jod violett oder rot färbende Modifikation bekommen.

Hat nun bei den Versuchen mit Pankreaslipase das Ferment seine Optimumwirkung, so kann im Doppelversuche mit Cholat die Dispersität nur wenig vergrößert werden, da die Dispersität schon ungefähr ihr Maximum erreicht hat. Ist dagegen die Dispersität und deshalb die katalytische Kraft gering, so kann durch das oberflächenspannungerniedrigende Cholat die Dispersität stark erhöht werden und zugleich die katalytische Wirkung.

Ist es also wahrscheinlich, daß die genannten bei Fermenten und Kolloiden vorkommenden periodischen Erscheinungen zurückzuführen sind auf periodische Dispersitätsänderungen, so ist damit die Schwierigkeit nur eine Strecke fortgeschoben, da die Ursache dieser Dispersitätsänderungen noch im Dunklen liegt.

<sup>14)</sup> Temminck Groll, Ned. Tijdschrift voor Geneeskunde 61, 1029 (1917). Diese Arbeit wird auch in den „Archives Neerl. de Physiol.“ erscheinen.

<sup>15)</sup> Flohr wird über diese Versuche in den „Archives Neerl.“ berichten.



Wiewohl die oben beschriebenen Erscheinungen eine weitere Bearbeitung erwarten, so meine ich doch, daß über die organischen Kolloide und die zwar von lebenden Zellen produzierten, aber nicht mehr damit in Verbindung stehenden Fermente schon ein etwas gelin-

derer Uebergang gefunden ist von den schon in der anorganischen Chemie bekannten zu den rein biologischen periodischen Erscheinungen<sup>16)</sup>.

<sup>16)</sup> Ueber periodische Erscheinungen im Pflanzenleben siehe Ernst Küster, Zeitschr. f. allg. Physiol. 17, 221 (1916).

## Ueber die kolloide Natur des Kolophoniums, II.

Von Ludwig Paul (Straßburg i. E.).

(Eingegangen am 22. Juli 1917.)

In dem ersten Teil meiner unter demselben Titel in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit habe ich eine einfache und sehr bequeme Methode zur Trennung des Hauptbestandteils des Kolophoniums beschrieben, die in der Behandlung des letzteren mit Petroleum besteht. Durch öftere Wiederholung dieses Trennungsvorganges konnte festgestellt werden, daß die Menge des hierbei bleibenden Rückstandes wechselte, je nachdem erbsengroße Stücke oder die großen glasartig durchsichtigen verwandt wurden, die nur 2 Proz. Rückstand (KR) ließen, während sich der KR-Rückstand bei Anwendung erbsengroßer Stücke auf 15—30 Proz., ja bei Anwendung fein gesiebten Kolophoniumstaubes bis 86 Proz. erhöhte.

Werden 5 g eines derartigen Rückstandes mit 100 ccm Wasser und 25 ccm zehnprozentiger Sodalösung geschüttelt, so geht alles bis auf eine emulsionsartige Trübung in Lösung. Diese zu entfernen gelingt nur durch langes Stehen, wobei sich eine klebrige, gummiartige Masse auf dem Boden des Gefäßes absetzt, oder durch Behandeln mit Kieselgur. Dieses gummiartige Harz (GH) spielt, so klein dessen Menge auch ist, eine bedeutsame Rolle bei der Trennung der im KR-Rückstand vereinigten Kolophoniumsubstanzen, da es die Fähigkeit besitzt, die einzelnen Bestandteile miteinander zu verpappen und unzugänglich für die von mir benutzte Methode, die in einem Auslaugen mittelst kalkhaltigen Leitungswassers besteht, zu machen. Wird nämlich die oben erhaltene Lösung ohne weiteres mit Wasser verdünnt, dann mit Salzsäure gefällt, abfiltriert und etwas ausgewaschen und danach von neuem mit 1,5 Liter Leitungswasser angerührt, so geht der größte Teil in Lösung. Die beim Abfiltrieren verbleibenden Klümpchen sind durch GH verpapt Harzsäuren, die ihrerseits ein Gemenge von KL und KLw sind. Wie aus dem ersten Teil meiner Arbeit ersichtlich, bezeichne ich mit KL-Substanz diejenigen Harzsubstanzen, die bei Herstellung der  $\gamma$ -Natron-

harzseife in dem sodaalkalischen Filtrat verbleiben und durch Salzsäure gefällt werden. Zu dieser gesellt sich jetzt eine zweite Gruppe von wasserlöslichen Harzsäuren, die in dem zuletzt erhaltenen Wasserauszug enthalten sind, für deren Bezeichnung und Unterscheidung dem KL ein w angefügt wird, um die Wasserlöslichkeit äußerlich zum Ausdruck zu bringen. Das wässrige Filtrat fällt durch geringe Mengen Salzsäure. Die Menge der gefällten Harzsäuren — denn wir haben es hier mit einem Gemenge zu tun — betrug 0,6 g KLw. Diese in kolloider Lösung befindliche Substanz läßt sich über eine mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte dreiprozentige Gelatinelösung schichten, ohne ein Diffundieren wahrzunehmen, erkenntlich an der wolkigen Trübung, die zwar an der Berührungsstelle beider Lösungen stattfindet, aber nicht weiter fortzuschreiten vermag.

Das genügt, um in großen Zügen die Natur der KR-Substanz festzustellen und ihre Verschiedenheit mit der früher beschriebenen  $\gamma$ -Pininsäure zu zeigen, die als Hauptkolophoniumsubstanz im Gegensatz zu dem KR-Rückstand in Petroleum leicht löslich ist. Es hat sich weiter herausgestellt, daß bei der Destillation der Petroleumlösung, auf Grund vieler Versuche die Fraktion: Spratzen und darüber — von Wichtigkeit war, da sich daraus bei längerem Stehen in geschlossenen, bis oben angefüllten Gefäßen farblose Kristalle absetzten, die als Kohlenwasserstoffverbindung der  $\gamma$ -Abietinsäure erkannt wurden. Diese zeigt aufs neue die überaus große Fähigkeit der Kolophoniumsubstanz, sich mit einer Reihe anderer Substanzen lose molekular zu vereinigen, wie schon das Kolophoniumpulver als grobdisperse Substanz für alle möglichen Körper eine überaus große Haftfähigkeit besitzt, der dieses z. B. seine Verwendung als Geigenharz verdankt. Nimmt man diese auch an der grobdispersen Form leicht in die Augen fallende, auch zwischen den Fingern fühlbare Haftfähigkeit als äußersten Ausgangspunkt einer die Verbindungsfähigkeit der

Kolophoniumsubstanz mit anderen Körpern anzeigenden Reihe an, so bedeutet die kristallisierende Kohlenwasserstoffverbindung zwar noch nicht das entgegengesetzt liegende Extrem, den auf der anderen Seite liegenden Endpunkt dieser Reihe, aber doch durch seine kristallisierte Form einen in die Augen fallenden, gewissen Abschluß für alle die Substanzen, die sich zwar mit der Kolophoniumsubstanz zu vereinigen, aber diese nicht in einen kolloiden Zustand zu versetzen vermögen. Es genügt also nicht, sich mit dem Kolophonium bzw. seiner absoluten Substanz lose molekular zu vereinigen, und diese Vereinigung in charakteristischen großen Kristallen zum Ausdruck zu bringen. Um die wahre Natur der Kolophoniumsubstanz, in kolloiden Zuständen aufzutreten, zu entwickeln, also das Höchstmaß oder den extremsten Punkt zu erreichen, genügen die Kohlenwasserstoffe nicht, dazu ist in erster Linie das Wasser berufen, und, wie ich gleich hinzufügen will, eine andere Reihe organischer, die Hydroxylgruppe enthaltender Substanzen, also Phenole, wie Karbolsäure und die Naphthole.

Es wird bei Besprechung der Harzseifenbildung auf den mutmaßlichen Vorgang, so kompliziert er auch bis jetzt noch sein mag, hingewiesen werden. An dieser Stelle genügt es, auf den bedeutsamen Unterschied zwischen der kristallisierten Kohlenwasserstoffverbindung und der  $\gamma$ -Pininsäure als amorpher wasserhaltiger Kolophoniumsubstanz hinzuweisen. Nur die letztere bedeutet für das Kolophonium einen kolloiden Zustand, ja die Handelsware, die durch Behandlung der dem lebenden Pflanzenorganismus entnommenen und mit „Terpentin“ bezeichneten Harzsubstanz, mit Wasserdämpfen, ist sogar identisch damit.

Wir sehen auch hier wieder, welche bedeutsame Rolle das Wasser in der Kolloidchemie spielt und welchen Einfluß der Wassergehalt auf die physikalische Beschaffenheit nicht nur der lebenden Substanz<sup>1)</sup>, sondern auch einer, durch letztere als Organismus tätigen, entstanden ist. Es ist gleichzeitig der augenfälligste Beweis von der Existenz einer im lebenden Organismus sich bildenden, mit großer Wasserbindungsfähigkeit ausgestatteten Substanz, über deren Bedeutung in bezug auf die Plasmakolloide z. B. Wo. Ostwald<sup>2)</sup> Näheres ausführt.

Schon in meinem ersten Artikel habe ich die leichte Zersetzlichkeit der Kohlenwasser-

stoffverbindung der  $\gamma$ -Abietinsäure durch Alkohol hervorgehoben. Wichtiger erscheint die Bildung der  $\gamma$ -Natronharzseife bei energischer Behandlung mit Sodalösung, da auf diese Weise eine Methode gegeben ist, nicht nur die kristallisierte Kohlenwasserstoffverbindung, sondern alle hier in Betracht kommenden Harzsubstanzen: Sylvinsäure, Malysäure und die  $\gamma$ -Abietinsäure selbst, in die als ersten kolloiden Zustand anzusehende  $\gamma$ -Pininsäure überzuführen. Diese habe ich auch wohl als ersten Polymerisationszustand bezeichnet und den Namen einem Vorgang entlehnt, der, wie bei der Kautschukpolymerisation<sup>3)</sup> aus Isopren, als ein Verbindungsvermögen einer Substanz unter sich, nicht wie beim Kolophonium zweier verschiedener Komponenten, wie absolute Kolophoniumsubstanz, also  $\gamma$ -Abietinsäure und Wasser, bezeichnet wird.

Das Ausschlaggebende für die in hochdisperser Verteilung befindlichen, sich gegenseitig zu einer solchen bedingenden und dabei doch vielleicht molekular lose verbundenen beiden Substanzen: Kolophoniumsubstanz und Wasser — ist vor allem die dadurch gegebene Einwirkungsfähigkeit dieser Stoffe aufeinander. Diese hebt in kurzer Zeit den kolloiden Charakter der Ausgangssubstanz zwar nicht ganz auf, doch beeinflußt sie ihn derartig, daß die durch allmähliche Veränderung entstandenen Substanzen eine dementsprechende Abnahme der tannoiden Eigenschaften zeigen, namentlich hinsichtlich der Bildung hochdisperser Resinatarblacke und der selbst in verdünnter Lösung vorhandenen fluoreszenzartigen Erscheinung.

Auch darüber wird bei Gelegenheit der „Harzseifen“ eingehender berichtet werden.

Nachdem der Charakter der Kohlenwasserstoffverbindung als einer des kolloiden Zustandes entbehrenden Substanz festgestellt worden ist, kann die jahrelange Beständigkeit derselben nicht überraschen; der Schmelzpunkt wurde nach 3—4 Jahren immer wieder bei 150—159° gefunden. Kohlenwasserstoff und Kolophoniumsubstanz sind zwar molekular verbunden, entbehren aber der kolloid-dispersen Verteilung und somit der Fähigkeit aufeinander einzuwirken.

Dagegen zeigen die Petroleumdestillate die Fähigkeit, ideale, d. h. kolloide Emulsionen zu bilden, wie sie den von Ostwald (S. 30) als Emulsoide bezeichneten Systemen nahekommen.

Was nun die dem vorher erwähnten Destillat: Spratzen und darüber, nachfolgenden Frak-

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden und Leipzig 1916), 132 ff.

<sup>2)</sup> Wo. Ostwald, loc. cit. 133.

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, loc. cit. 175.



tionen anbelangt, so schwankt das spez. Gewicht des „leichten Balsams“ von 0,914 bis 0,969, und die noch späteren Fraktionen, die mit „schwerer Balsam“ bezeichnet wurden, zeigten Zahlen von 0,99, 1,00, 1,005, 1,048. Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, daß die Begriffe „leichter“ und „schwerer Balsam“ ganz willkürlich gewählt sind und nur darin feststehen, daß der leichte Balsam noch äußerst geringe Mengen der letzten hochsiedenden Anteile des Petroleums enthält, während im schweren Balsam nur noch Spuren davon vorhanden sind, so daß er als zähflüssig bezeichnet werden muß.

Es ist ja bekannt, daß Kolophonium bei trockener Destillation ein hellgelbes öliges Destillat vom spez. Gewicht bis zu 1,000 liefert, das sogen. Harzöl (Tschirch S 673—678), welches bei 300—360° C destillierte. Dasselbst ist auch festgestellt worden, daß sich im Harzöl Abietinsäure befindet. Wenn auch die von mir erhaltenen Fraktionen im großen und ganzen sich dem Harzöl nähern, so zeigen aber diese doch in mancher Beziehung ein abweichendes Verhalten, wobei man die Angaben Tschirch's S. 678, wonach Harzöl bis zu 63 Proz. aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, in Betracht ziehen muß.

Dieses abweichende Verhalten besteht vor allem darin, daß namentlich der sogen. schwere Balsam beim Kochen mit Sodalösung eine emulsionartige Lösung bildet, aus der sich seifenartige schmierige Produkte abscheiden, die abfiltriert sich mit Wasser zu einer idealen Emulsion verteilen, die das Aussehen von Milch bzw. Gummisaffes hat, aus der auch nach mehrmonatigem Stehen nichts abgeschieden wird. Zusatz von Salzsäure ändert daran direkt wenig; erst nach langem Stehen scheidet sich ein klebriges, gummiartiges Harz ab. Fügt man zu der Emulsion eine wässrige Lösung von kristallisiertem  $\beta$ -Naphthol und etwas Schlemmkreide, so erhält man mittelst p-Nitrodiazobenzol einen feurigroten Niederschlag von p-Nitranilinrot, der getrocknet mit Leinöl sich zwar verstreichen läßt, aber nicht erhärtet, vielmehr eine knetbare Masse bildet. Ganz anders verhalten sich die bei der Destillation von Kolophonium allein erhaltenen Produkte. Als 20 g Kolophonium im Destillierkölbchen der Destillation unterworfen wurden, wurde festgestellt, daß

bei 100° C vollständiges Schmelzen eingetreten war,

bei 125° C Ueberdestillieren einer weißlich trü-

ben Flüssigkeit, wobei die Temperatur schnell auf

150-175° C steigt. Auftreten weißer Dämpfe bis zu

250° C — Jetzt gerät die Flüssigkeit ins Sieden.

290° C — Spratzen.

300° C — Entwicklung von Gasen, die sich sogar seitlich am Thermometer Ausgang zu verschaffen suchen, wobei

320° C erreicht wird.

Die 1. Fraktion von 100—320° C beträgt 2 g und bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die durch beigemengtes Wasser weißlich trübe erscheint.

2. Fraktion, 320—340° C, stellt eine schwer bewegliche ölige, auch nicht ganz klare Flüssigkeit dar, deren Menge 1,75 g beträgt.

3. Fraktion, 340—360° C, eine in der Kälte kaum bewegliche Flüssigkeit, die auch noch nicht ganz klar ist und 5,15 g ausmacht.

4. Fraktion, 360° C. Diese hohe Temperatur bleibt nur für kurze Zeit bestehen, um bald auf 355—353° C zu sinken. Später erhöht sich die Temperatur auf vielleicht 356° C, aber 360° C werden nicht mehr erreicht. Die Fraktion bildet eine nicht mehr bewegliche Flüssigkeit, von vollkommener Klarheit, deren Menge 6,01 g vom spez. Gewicht 1,04 beträgt.

5. Fraktion, 350—345° C, beträgt 1,03 g, wobei das Auftreten von Dämpfen wahrzunehmen ist, infolge beginnender Zersetzung, daher auch gefärbt erscheint. Zusammen also werden 15,94 g Destillat erhalten. Die letzte Fraktion löst sich nur ziemlich unvollkommen in zehnprozentiger Sodalösung. Die Abscheidung nach dem Erkalten gab mit Wasser wohl eine Emulsion, doch nur eine sehr unvollkommene, da auf der Oberfläche Oeltröpfchen zu bemerken waren. Die 4. Fraktion verhielt sich ähnlich. Die schwache Emulsion wird auch durch Salzsäure gefällt. Danach ist das Harzöl ein Gemenge, während die mittelst Petroleums erhaltenen Produkte, die weder in Soda unlösliche Oele zeigen, noch durch Salzsäure gefällt werden, einheitliche Körper zu sein scheinen. Auch die Siedepunkte zeigen Differenzen, die doch nicht zufällig sind.

Die ölhaltige Harzölemulsion findet Verwendung als Schmiermittel bei Tunnelbohrungen.

Zum Vergleiche lasse ich die Resultate einer mit Petroleum erhaltenen Destillation der  $\gamma$ -Pininsäure folgen. Das frisch getrocknete Pro-

dukt löst sich klar in Petroleum, ohne wesentlichen Rückstand. Trotzdem gibt diese Lösung unter Spratzen Wasser ab, obgleich Benzin keinerlei Trübung des Petroleumfiltrats erzeugte, also frei von KR-Substanz war.

Bis  $130^{\circ}\text{C}$  destillierte Benzin über, bis  $300^{\circ}\text{C}$  wurde mit altem Thermometer destilliert. Bei Anwendung eines für höhere Temperatur geeigneten Thermometers trat kurz vor  $300^{\circ}\text{C}$  Spratzen ein, welches bis  $300^{\circ}\text{C}$  beendet war.

Weitere Fraktionen:  $300\text{--}320^{\circ}\text{C}$ ,  $320$  bis  $340^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur fiel bald auf  $335^{\circ}\text{C}$ , wobei wieder Spratzen eintrat. Nur mit Mühe und nur für kurze Zeit wurde wieder  $340^{\circ}\text{C}$  erreicht, um schnell auf  $310^{\circ}\text{C}$  zu sinken.

Dabei tritt Zersetzung unter Bildung roter Dämpfe ein. Das Destillat ist stark gefärbt und übelriechend. Dagegen sind die leichten Balsame: Spratzen bis  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $300\text{--}320^{\circ}\text{C}$ , ebenso die letzte zähflüssige Fraktion  $320$  bis  $340^{\circ}\text{C}$  (schwerer Balsam) sehr aromatisch riechende hellgelbe Flüssigkeiten. Die letzte Fraktion des schweren Balsams,  $340^{\circ}\text{C}$  bis Sinken der Temperatur, wurde mit fünfprozentiger Sodaauslösung gekocht, beim Erkalten schied sich alles als zähe pappige Masse seifenartig ab. Von der Mutterlauge durch Abgießen befreit, entstand beim Uebergießen mit Wasser eine Emulsion, die auch nach mehrmonatigem bis einjährigem Stehen nichts abschied und wenig durch Salzsäure verändert wurde. Die Substanz verhielt sich also genau so, wie die vorher schon beschriebene, und kann unmöglich  $\gamma$ -Pininsäure sein. Dagegen schied die sodahaltige Mutterlauge durch Salzsäure ein gummiartiges Harz ab, ähnlich dem GH.

Die Verschiedenheit der mittelst Petroleums erhaltenen Fraktionen mit denen aus Kolophonium allein ist demnach wohl unzweifelhaft. Dazu kommen noch die verschiedenen Siedepunkte und spez. Gewichte.

Während die bei  $360^{\circ}\text{C}$  erhaltene Harzfraction ein spez. Gewicht von 1,04 zeigte, ergab sich bei der entsprechenden Petroleumfraktion bei  $340^{\circ}\text{C}$  nur 1,017, bei den leichten Balsamen nur 0,99. Dazu kommt, daß die Fraktion  $300\text{--}320^{\circ}\text{C}$  (leichter Balsam) bei längerem Stehen wieder jene konzentrisch gruppierten Nadelchen oder Blättchen abschied, die wahrscheinlich eine Harzsäure sind, die nicht Zeit fand, sich zu zersetzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine durch wiederholtes Umlösen aus Sodaauslösung von KL befreite KS-Harzsäure angewandt wurde, die beim Lösen

in Petroleum keinerlei Rückstand ergab. Dies gilt jedoch nur für den Anfang kurz nach der Darstellung, wenn die  $\gamma$ -Pininsäure eben annähernd lufttrocken geworden war. Bleibt sie längere Zeit unter einer Glasglocke offen oder in verschlossenen Gefäßen liegen, so konnten schon 2,4 Proz. in Petroleum unlöslicher Rückstand festgestellt werden, nach 40 Tagen sogar 12 Proz. Namentlich für den letzteren Fall soll besonders hervorgehoben werden, daß der Rückstand zweimal mit Petroleum angerieben und mit Benzin ausgewaschen war. Wie ist das zu erklären? Jedenfalls nicht durch Autooxydation.

Aus der Bildung von emulsoiden Lösungen aus den mittelst Petroleums erhaltenen Destillaten geht unzweifelhaft hervor, daß sich das Petroleum bzw. deren Kohlenwasserstoffe mehr an der Zersetzung des Kolophoniums bzw. der diesem gleichkommenden  $\gamma$ -Pininsäure beteiligen, als es durch die kristallisierte Kohlenwasserstoff- $\gamma$ -Abietinsäure zum Ausdruck gelangt.

Vor der Hand sollen einige in neuerer Zeit ausgeführte Versuche erwähnt werden, bei denen an Stelle des Petroleums organische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, dann organische Hydroxylverbindungen, Karbolsäure und Naphthol, verwandt wurden.

Von den bei der Destillation von 10 g Kolophonium und 50 ccm eines von  $80\text{--}130^{\circ}$  siedenden „Benzols“ wurden ca. 90 Proz. des letzteren zurückgewonnen und später 5 g eines langsam übergehenden, schwerflüssigen aber wasserhellen Destillats erhalten vom spez. Gewicht 1,00. Danach ging ein äußerst zähflüssiges Öl vom spez. Gewicht 1,048 über. Bei der Untersuchung der beiden dem „leichten“ und „schweren Balsam“ der Petroleumdestillation entsprechenden Destillate, ergab sich hinsichtlich des Verhaltens gegen Sodaauslösung eine Uebereinstimmung mit den entsprechenden Petroleumdestillaten. Doch scheint es, als wenn Petroleum sich mehr an der Reaktion beteiligte als das Benzol, da die Produkte, bei Anwendung des letzteren erhalten, weniger einheitlich zu sein scheinen. Auf alle Fälle aber sind sie einheitlicher, als die aus Kolophonium allein erhaltenen Harzöldestillationsprodukte. Eine Kristallabscheidung in einer der Benzolfractionen wurde nicht wahrgenommen.

Bei der direkten Destillation von 10 g Kolophonium und 10 ccm Karbolsäure (spez. Gewicht 1,05), wurden folgende Destillate erhalten:



1. Bei 170—180° 6,7 g reine weiß und kristallinisch erstarrende Karbolsäure;

2. bei 180—280° 1 g einer unter Farbenscheinung übergehenden Fraktion, die später stark nachdunkelnd, feste Karbolsäure ausschied und daher dem zuerst erhaltenen Destillat zugerechnet werden kann;

3. bei 280—235° ein hellgelbes leicht flüssiges Öl, dem „leichten Balsam“ der Petroleumdestillation ähnelnd, aber sich von diesem durch sein gelatinöses Aussehen unterscheidend.

4. Diese Fraktion, mit auftretendem Spratzen beginnend und daher auch geringe Mengen Wasser enthaltend, bildet den Hauptbestandteil und beträgt 6 ccm bei einem spez. Gewicht von 1,024. Sobald diese eine dunklere Färbung annimmt, wurde die Vorlage gewechselt.

5. 1,4 ccm (spez. Gewicht 1,021) einer mit rötlicher Farbe versehenen Fraktion erhalten, deren geringeres spez. Gewicht schon etwas beigemengten Nachlauf anzeigt.

6. Der Nachlauf selbst wird unter Bildung rötlicher Dämpfe im Kölbchen erhalten.

Die zähflüssige Fraktion 4 zeigt im allgemeinen dasselbe Verhalten gegen Sodalösung wie die mittelst Benzols erhaltene. Aber das ausgeschiedene Natronsalz läßt sich nicht mehr mit Wasser zu einer emulsoiden Lösung anrühren, sondern zeigt vielmehr den Charakter einer gummiähnlichen Substanz, die jeweils diejenige Form annimmt, welche das Gefäß zeigt, in welchem es aufbewahrt wird.

Bemerkenswert ist ferner das Verhalten der Fraktionen 3 und 4, welche mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, durch Kombination mit p-Nitrodiazobenzol lackartige Fällungen erzeugen, deren Farbton dem des aus vorheriger Diazoverbindung und Karbolsäure entstehenden Azofarbstoffs entspricht, nur daß hier ein alkalilöslicher Farbstoff, dort eine lackartige Fällung entsteht, die auf das Vorhandensein selbständiger, aus einer Vereinigung von Harzsubstanzen und Karbolsäure entstandener Verbindungen schließen läßt, deren Darstellung sich leichter auf andere Weise erzielen läßt.

#### Kolophonium und Resorzin

Wenn 10 g Kolophonium und 5 g Resorzin zusammen direkt destilliert werden, so gehen bei 200° einige Tropfen Wasser über. Danach steigt die Temperatur schnell auf 270°, wobei bis 290° ein rot gefärbtes Resorzin übergeht. Von 290—310° wurden 5,8 g eines hellgelb gefärbten Destillats erhalten, welches durch eine geringe Menge Wasser getrübt erschien. Wieder

steigt die Temperatur schnell auf 360°, wobei 3,8 g eines Destillats mit dem spez. Gewicht 1,06 erhalten wurde. Mit eintretender Rotfärbung trat ein Sinken der Temperatur ein, welches bis zur beginnenden Zersetzung im Innern anhielt. Das hierbei gewonnene Destillat betrug 2,67 g und das spez. Gewicht 1,07. Beide letzten Fraktionen zwischen 310 und 360°, ferner zwischen 360° und Sinken der Temperatur lösen sich in glatter Weise in fünfprozentiger Sodalösung. Aus der erhaltenen Lösung scheidet sich ein seifenartiges Natronsalz in teigiger Form ab, welches sich nach Entfernung der alkalischen Mutterlauge durch Wasser zu einer emulsoiden Lösung verteilt, die mit einer Lösung von p-Nitrodiazobenzol behandelt, den entsprechenden lackähnlichen Farbstoff bildet, der den Farbton der Resorzinkombination zeigt.

#### Kolophonium und $\alpha$ -Naphthol

Aus 20 g Kolophoniumstücken und 5 g  $\alpha$ -Naphthol gingen bei der Destillation bis 100° nur ca. 0,5 ccm Wasser über, dann unter schnellem Steigen der Temperatur auf 270°, bei

1. 270—280° überschüssig angewandtes Naphthol, das Destillationsrohr leicht verstopfend. Dann steigt das Thermometer auf 300°.

2. Zwischen 300—340° wurde ein ölig werdendes Destillat erhalten, dessen Gewicht 5,25 g betrug.

3. Zwischen 340 und 370° 11,25 g eines öligen Destillats vom spez. Gewicht 1,071.

4. Nach dieser Temperatur wurde die Destillation bei sinkendem Thermometer fortgesetzt, bis das Destillat eine dunklere Färbung annahm, dessen Gewicht 4,5 g betrug.

Zusammen wurden also 21 g Destillate erhalten, von denen das Hauptprodukt zwischen 300—340° erhalten, langsam fest wurde infolge Ausscheidung von  $\alpha$ -Naphthol. Namentlich die letzte Fraktion, 370° bis Sinken, zeigte bei der Behandlung mit Sodalösung alle bisher beschriebenen Erscheinungen, auch die Farbstoffbildung mit Diazo- und Tetrazoverbindungen.

Die Destillation von 25 g Kolophoniumstücken und 5 g  $\beta$ -Naphthol verläuft in ähnlicher Weise, wie vorher für  $\alpha$ -Naphthol beschrieben. Nach Entfernung geringer, bis 120° übergehender Mengen Wasser, steigt das Thermometer schnell auf 280—290°. Die bei dieser Temperatur erhaltene Fraktion, ein hellgelbliches Öl bildend, erstarrt sehr leicht im Destillationsrohr, welches also stets heiß gehalten werden muß.



Das zweite Destillat, zwischen 290 und 300° erhalten, zeigt ebenfalls große Neigung zum Festwerden, aber vor allem eine stark klebrige Natur.

Die Fraktion 300—330° bildet den Vorlauf zum nachfolgenden Hauptdestillat und scheidet als solcher nur noch geringe Mengen  $\beta$ -Naphthol am Boden des Gefäßes ab.

Das zwischen 330 und 360° übergehende Hauptdestillat bleibt flüssig; seine Menge beträgt 11,6 g bei einem spez. Gewicht von 1,079. Dasselbe löst sich vollständig in kochender 5—8prozentiger Sodalösung. Beim Erkalten wird das seifenartige Natronsalz in Form geronnener Milch erhalten. Durch Uebergießen mit destilliertem Wasser bildet sich eine emulsoidartige Lösung mit allen diesen Emulsionen zukommenden Eigenschaften. Auch in diesem Fall sind die mittelst Diazo- und Tetrazoverbindungen erhaltenen Kombinationsprodukte lackartige, dem Farbton des  $\beta$ -Naphthols entsprechende Farbstoffniederschläge, die aber, wie alle vorhergehenden, einen stark klebenden Charakter besitzen.

Es ist unverkennbar, daß sich durch die beschriebene Behandlung des Kolophoniums mit nachfolgender Destillation durch die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums, sowie einer Reihe organischer phenolartiger Substanzen in erster Linie gummiharzähnliche Körper bilden, die in dieser Menge unmöglich vorher im Kolophonium als GH enthalten gewesen sein können. Dies spricht für eine während der Destillation zustande kommende Polymerisation entweder zwischen den ungesättigten Harzölsubstanzen und den oben erwähnten Zusätzen. In zweiter Linie ist an eine, auf kolloider Grundlage vor sich gehende Vereinigung von der der Kolophoniumsubstanz gleichkommenden  $\gamma$ -Abietinsäure (absolute Kolophoniumsubstanz) mit vorerwähnten Zusätzen zu denken, die in derselben hochdispersen Weise erfolgt, wie sich Wasser anlagert. Diese neugebildeten kolloiden Substanzen werden dann den Charakter beider Komponenten, den der Harzsubstanz und den des Phenols zeigen und letztere durch die Kombinationsfähigkeit mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu Farbstoffen anzeigen, die aber durch die Beeinflussung des Harzes lackartige Niederschläge bilden. Ausgeschlossen ist natürlich das Destillationsprodukt mit Petroleum allein zu erhalten. Die daraus erhaltene tadellose emulsoide Lösung spricht für die ausschließliche Bildung gummiharzähnlicher Produkte in ganz besonders hochdisperser Verteilung und könnte infolge ihrer

stark kolloiden Natur der kristallisierten Kohlenwasserstoffverbindung der  $\gamma$ -Abietinsäure gegenüber gestellt werden, der nach früheren Auseinandersetzungen jede kolloide Natur fehlt.

Im großen und ganzen betrachtet, sind also zwei nebeneinander laufende Prozesse zu beobachten. Während der eine in der Richtung einer gummiharzähnlichen Polymerisation verläuft, die am einheitlichsten von den Destillaten der Petroleumdestillation gezeigt wird, führt die zweite Richtung zur kolloiden Kombination, der Fällung seines Dispersionsmittels seitens einer kolloiden Substanz gleichkommend, in diesem Fall zur Vereinigung von Kolophoniumsubstanz mit phenolartigen organischen Körpern.

Dabei ist es nun interessant, daß auch für diese zweite Kombinationsrichtung ein Weg existiert, der diese sich einheitlich, ohne Gummiharz-Polymerisation, vollziehen läßt. Dieser Weg besteht in der Anwendung von  $\gamma$ -Natronharzseife. Für die darauf beruhende Methode wähle ich zwei Beispiele.

**Beispiel 1.** 10 g  $\beta$ -Naphthol werden aus ca. 150 ccm einer etwa zehnprozentigen  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung langsam zum Kochen erhitzt, wobei vollständige Lösung erfolgt, die beim Erkalten zu einem Brei großer, glänzender, fischschuppenartiger Blätter erstarrt.

Wendet man die Harzseifenlösung verdünnter an, etwa 20 g in 300 ccm Wasser, so bildet sich namentlich bei mangelndem Lösungsmittel, anfangs eine schäumende, emulsionartige Lösung, die geschmolzenes  $\beta$ -Naphthol am Boden des Gefäßes absetzt.

Den erhaltenen Kristallbrei bringt man behufs Trennung von der Mutterlauge auf ein geräumiges Nesselfilter, auf welchem sich die Kristallblättchen fest an die Filterwand legen infolge ihrer zusammenpappenden Fähigkeit, während die Mutterlauge abgegossen und von neuem auf das Filter gebracht wird, nachdem die Kristallschicht sorgsam abgekratzt wurde.

Man erhält auf diese Weise 140—150 ccm der Mutterlauge. Zur Entfernung des Restes derselben werden die Kristalle mit 200 ccm kalkfreiem kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und wieder unter Einhaltung der vorher für die Entfernung der Mutterlauge beschriebenen Bedingungen auf das Nesselfilter gebracht, nachdem schon vorher eine Scheidung der Kristalle von der ersten Auswaschflüssigkeit stattgefunden hat. Letztere bildet, wie die Mutterlauge, eine emulsionartige, leichter filterbare Flüssigkeit, deren Volumen ca. 200 ccm beträgt.



Danach werden die Kristalle nochmals mit ca. 250 ccm kalkfreien kalten Wassers angerührt und in vorher beschriebener Weise von der zweiten Auswaschflüssigkeit befreit, deren emulsionartiger Charakter nur noch gering ist und deren Volumen ca. 240—250 ccm beträgt. Das ausgewaschene  $\beta$ -Naphthol beträgt 7 g und schmilzt bei 121,5—122°. Die damit erhaltenen Azofarben und Resinatfarben sind von großer Schönheit.

Das Auswaschen kann so lange fortgesetzt werden, bis die Auswaschflüssigkeit keine Spur des äußerst fein darin suspendierten, nicht abfiltrierbaren Körpers mehr besitzen und somit jedes emulsionartige Aussehen verloren haben.

Dieser Körper, der sich unter diesen Bedingungen bis zu 30 Proz. des angewandten Naphthols bildet, ist die Verbindung von  $\gamma$ -Natronharzseife und  $\beta$ -Naphthol, die sich aus der Mutterlauge mittelst Kochsalzlösung, aus den Auswaschflüssigkeiten durch Salzsäure fällen läßt. Infolge ihrer anhaftenden, klebrigen Eigenschaften, die der angewandten  $\gamma$ -Natronharzseife zu eigen sind, läßt sich diese  $\beta$ -Naphtholharzverbindung auf Baumwolle befestigen, nachdem diese mit einer der vorher erhaltenen Flüssigkeiten getränkt und nach dem Abringen getrocknet wurde. Eine noch größere Haltbarkeit erhält diese Harznaphtholverbindung, wenn die damit getränkte Baumwolle vor dem Trocknen durch eine Kochsalzlösung oder Alaunlösung, durch welche selbst die zweite Auswaschflüssigkeit gefällt wird, gezogen wird.

Die Harznaphtholverbindung besitzt die Fähigkeit, namentlich in Form ihrer emulsionartigen Lösungen, mit Diazo- und Tetrazoverbindungen unter Bildung der von dem Naphthol her bekannten Farbstoffe, zu reagieren und diese Fähigkeit kann mit Vorteil auf die damit, mit dem Harznaphtholkörper, auf irgend eine

Weise vorgebeizte Baumwolle übertragen werden, wodurch waschechte Baumwollenfärbungen erhalten werden.

So entsteht durch Behandlung mit Diazoazobenzol ein Rot, mit p-Nitrodiazobenzol ein dem p-Nitranilinrot ähnliches Gelbrot. Für die meist mit Kochsalz nachbehandelte Baumwolle ist ein stark kochsalzhaltiges Bad nötig, für die mit p-Nitrodiazobenzol erhaltenen Färbungen die Anwendung von Soda, um überschüssige Salzsäure zu binden, was bei dem vorher abgeschiedenen Diazoazobenzol nicht nötig ist.

In weit höherem Maße aber eignen sich diese Emulsionen direkt zur Herstellung von Resinatfarbstoffen, die von den Resinatlackfarbstoffen aus den basischen Teerfarbstoffen den Vorzug größerer Licht- und Waschechtheit besitzen und auch die oft bemängelte Alkohollöslichkeit der letzteren nur selten zeigen.

Beispiel 2. Ersetzt man im vorigen Beispiel das  $\beta$ -Naphthol durch  $\alpha$ -Naphthol, so erhält man Nadeln, die bei 96,5—97° schmelzen, während das Ausgangsprodukt den Schmelzpunkt 92—93° zeigte. Die Ausbeute betrug 6,5 g. Das trübe Filtrat enthielt wie im vorigen Beispiel die Harzseifenverbindung mit  $\alpha$ -Naphthol, ebenso das Auswaschfiltrat.

Beide lassen sich in gleicher Weise auf ungebeizte Baumwolle fixieren und durch Kombination mit Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen waschechte Farbstoffe auf der Faser erzeugen. Mit diazotiertem Amidoazobenzol (Diazoazobenzol), welches aus seiner sauren Lösung durch eine verdünnte wässrige Salpeterlösung abgeschieden wurde, wird z. B. ein bräunliches Rot, bzw. rötliches tiefes Braun, erhalten. Wie vorher sind diese Kombinationen als Resinatfarben verwendbar.

## Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüppo-Cramer (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 24. Sept. 1917.)

### *XI.VIII. Ueber die Trübung des Chlorsilbers im Lichte.*

Die infolge der Halogenexplosion innerhalb des belichteten Halogensilbers eintretende mechanische Veränderung des Gefüges kann man im allgemeinen nur indirekt durch die erhöhte Löslichkeit nachweisen<sup>1)</sup>. Doch erwähnt Schultz-

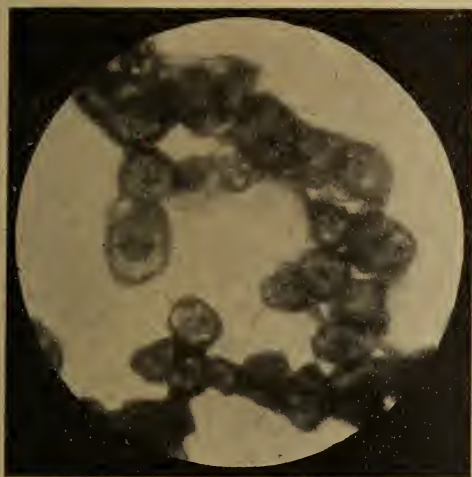
Sellack<sup>2)</sup> in seiner bekannten Arbeit, daß die Kristalle von Brom- und Chlorsilber im Lichte trübe werden und ihren Glanz verlieren. Nähere Angaben hierüber macht er aber nicht.

Das aus ammoniakalischer Lösung auskristallisierte Chlorsilber verändert sich nach den

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. 21, 77 (1917); daselbst frühere Literatur.

<sup>2)</sup> Schultz-Sellack, Poggendorff's Ann. 143, 439 (1871).

Untersuchungen von W. Reinders<sup>3)</sup> im allgemeinen derart, daß es sich zuerst nur an der Oberfläche blau färbt, während das Innere nur sehr langsam nachkommt<sup>4)</sup>. Die Blaufärbung, die nach längerer Belichtung sich durch den



ganzen Kristall hindurch erstreckt, läßt mikroskopisch zunächst keinerlei Inhomogenität erkennen.

<sup>3)</sup> W. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chem. 77 [6], 686 (1911).

<sup>4)</sup> Lüppe-Cramer, Phot. Korr. 1911, 356.

In der Absicht, die von Schultz-Sellack erwähnte Trübung des Chlorsilbers im Lichte zu beobachten, stellte ich erneut kristallinisches Chlorsilber durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung im Dunkeln her. Die vollständig trocknen Kristalle wurden dann einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt und ließen, nachdem sie durchweg eine zunächst mikroskopisch ganz homogene Blaufärbung angenommen hatten, nach und nach die Trübung erkennen. Die beigegegebene Abbildung zeigt derartige belichtete Chlorsilberkristalle bei 460facher Vergrößerung. Im unbelichteten Zustande waren die Kristalle klar durchsichtig und fast ganz ohne unregelmäßige Strukturen im Innern.

Das Mikrophotogramm gibt den Eindruck, den die okulare Betrachtung bietet, leider nur unvollkommen wieder. Bei der direkten mikroskopischen Betrachtung sieht man in jedem einzelnen Kristall deutlich zahllose dunkle Punkte. Hier erreichen die Silberteilchen offenbar die mikroskopische Größe und es ist verständlich, daß damit eine starke Anreicherung von Chlor Hand in Hand geht, die zu einer Lockerung des Kristallgefüges mit ihren Folgen, der sogen. Zerstäubung, führt. Was aber bei so weit fortgeführter Belichtung mikroskopisch direkt sichtbar wird, wird im Grunde natürlich wohl auch schon in früheren Stadien der Belichtung eintreten.

## Referate.

### Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Lachs, H., Gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbentien. I. (SB. d. Warschauer Gesellsch. d. Wissensch. 1913, 608—627.)

Es wurde die Adsorption in Gegenwart zweier Adsorbentien (Kohle, Wolle, Tonerde, Meerscham, Quarz) untersucht. Es zeigte sich, daß die vom Gemisch zweier Adsorbentien adsorbierte Menge der von ihnen einzeln adsorbierten Mengen, falls die verwendeten Lösungen nicht allzu verdünnt waren, gleich ist. Es war dabei bei Lösungen von Säuren, Basen und Azeton für die Größe der Gleichgewichtskonzentration ohne Einfluß, ob die beiden Adsorbentien zusammen sind oder in getrennten Räumen sich befinden. Beim Kristallviolett dagegen war es nicht ohne Einfluß ob die Adsorbentien zusammen oder getrennt waren, wenn nämlich die Adsorbentien entgegengesetzt geladen waren. Oryng.

Lachs, H., Gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbentien. II. (SB. d. Warschauer Gesellsch. d. Wissensch. 1914, 1—12.)

Wenn Kohle neben Tonerde sich findet, dann adsorbiert dieses Gemisch weniger Kristallviolett, als wenn diese Adsorbentien getrennt sind. Analog ver-

hält sich Kaolin und Tonerde in Lösungen von Methylenblau. Dagegen adsorbieren Kohle und Tonerde, sich nebeneinander findend, mehr Neufuchsin bezw. Auramin, als im Falle, wenn diese Adsorbentien isoliert voneinander sind. Dem Methylenblau gegenüber ist die Lokalisierung von Kohle und Tonerde ohne Einfluß. Oryng.

Błaszowska, Z., u. H. Lachs, Gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbentien. III. (SB. d. Warschauer Gesellsch. d. Wissensch. 1916, 282—293.)

Im Anschluß an die früheren Versuche wurde es in der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß in Beziehung zu Kristallviolett, Methylenblau, Neufuchsin und Auramin die Adsorptionsfähigkeit der negativ geladenen kolloiden Kohle bei unmittelbarer Berührung mit positiv geladener Tonerde stark abnimmt; das Adsorptionsgleichgewicht ist also hier von der Art der Lokalisierung der beiden Adsorbentien abhängig. Oryng.

Lachs, H., M. Nadratowska u. L. Wertenstein, Ein Versuch der Trennung von isotopen Elementen durch fraktionierte Diffusion. (SB. d. Warschauer Gesellsch. d. Wissensch. 1916, 652—672.)

Der Versuch, zwei Isotope U I und U II durch Diffusion zu trennen, ist mit negativem Resultat aus-



gefallen. Die Diffusionskoeffizienten der Uranylsalze  $UO_2(NO_3)_2$  und  $UO_2(OAc)_2$  zeigen keinen Unterschied oder möglicherweise nur einen kleineren als 0,2 Proz. des Wertes. Oryng.

## Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Alexander, J., **Selektive Adsorption und unterschiedliche Diffusion.** (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 39, 84—88, 1917.)

Das „patriotische Reagenrohr“ des Verf. ist gefüllt mit einer schwach alkalischen, etwas Ferrozynkalium und Phenolphthalein enthaltenden Agargallerte. In diese diffundiert etwas Ferrichlorid ein. Nach einigen Tagen enthält der oberste Teil des Rohrs Berlinerblau. Weiter als das Eisen ist die Salzsäure diffundiert. Sie hat in ihrem Bezirk die Rotfärbung des Phenolphthaleins aufgehoben. Nach einigen Wochen ist letztere ganz verschwunden und das neu gebildete Berlinerblau hat sich in vielen Bändern abgelagert. Verf. will sie erklären durch zeitweise Hinderung der Diffusion durch die Berlinerblaumembranen.

Die anderen Versuche mit Farbstoffgemischen und Filtrierpapier entsprechen der Goppelsroeder'schen Kapillaranalyse. Obgleich es sich hierbei um Kapillarwirkungen handelt, spricht Verf. auch hier von Diffusionsvorgängen. R. E. Lg.

Curtis, H. A., u. R. M. Burns, **Nichtwässrige Lösungen. I. Chemische Reaktionen in Isoamylalkohol.** (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 39, 33—38, 1917.)

Zusatz von  $H_2S$  zu einer Lösung von Kadmiumjodid in Isoamylalkohol läßt ein Doppelsalz  $CdJ_2 \cdot 2CdS$  entstehen. Dieses bleibt zuerst in kolloider Lösung, geht also durch das Filter hindurch. R. E. Lg.

Meyer, E., u. W. Gerlach, **Ueber die Gültigkeit der Stokes'schen Formel und die Massenbestimmung ultramikroskopischer Partikel.** (Elster u. Geitel-Festschr. 1915, 196—207.)

Es wird die Fallgeschwindigkeit von ultramikroskopischen Platinteilchen, die im elektrischen Funken hergestellt sind, in Luft gemessen, und zwar wird ein und dasselbe Teilchen bei verschiedenem Luftdruck beobachtet.

Berechnet man auf Grund der bisher aufgestellten Widerstandsgesetze der Stokes-Cunningham'schen Art die Radien der kugelförmig angenommenen Teilchen, so ergibt sich ein systematischer Gang der Radien mit dem Druck des umgebenden Gases.

Diese Abhängigkeit vom Druck verschwindet, wenn für die Pt-Teilchen etwa das halbe spezifische Gewicht des reinen Pt angenommen wird.

Eine elektrische Methode, bei der nur die Existenz des elektrischen Elementarquantums vorausgesetzt ist, ergibt, wie es sein soll, die Masse der Teilchen unabhängig vom Druck.

Da auch bei Annahme des geringeren spezifischen Gewichtes die nach beiden Methoden berechneten Radien nicht übereinstimmen, wird geschlossen:

a) daß wahrscheinlich die bisher angegebenen Widerstandsgesetze für derartig hergestellte Pt-Teilchen keine Gültigkeit besitzen,

b) daß solche Teilchen nicht ohne weiteres zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums oder der Brown'schen Bewegung verwandt werden dürfen, falls hierbei eines der Widerstandsgesetze vorausgesetzt werden muß. R. E. Lg.

Tarczynski, S., **Kolloider Kohlenstoff und die Zersetzung organischer Flüssigkeiten durch den elektrischen Bogen.** (Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 252, 1916.)

Organische Flüssigkeiten (Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw.) werden durch den elektrischen Bogen zersetzt. Dabei entsteht u. a. auch Kohle, die zum Teil ausflockt, zum Teil also sich kolloid in diesen Flüssigkeiten auflöst. Die abfiltrierte kolloide Kohlenlösung zeigte innerhalb zweier Jahre keine Abscheidung von Kohle. Daß die Kohle als Zersetzungsprodukt der organischen Flüssigkeiten anzusehen ist, ergibt sich daraus, daß ein Versuch mit Platinelektroden dasselbe Resultat lieferte, wie die Versuche mit Kohlenelektroden.

Oryng.

## Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Allen, E. T., u. J. L. Crenshaw, Stokes', **Methode zur Bestimmung von Pyrit und Markasit.** (Zeitschr. f. anorg. Chem. 90, 81—106, 1915.)

Die Methode beruht darauf, daß Ferrisulfat aus Pyrit eine wesentlich kleinere Menge Eisen löst als aus Markasit. Natürlich müssen bei einer derartigen Bestimmungsmethode die Oberflächen der Mineralien gleich groß sein. Nun hat aber Markasit bei der Oxydation Neigung, sich zusammenzuballen. Dadurch kann bei der Analyse von Gemischen zu viel Pyrit vorgetauscht werden. Durch Schütteln mit grob gepulvertem Quarz konnte diese Oberflächenverminderung vermieden werden. R. R. Lg.

Anonym, **Eine Methode zur Messung der Viskosität von Hochofenschlacken bei hohen Temperaturen.** (Bureau of Mines Technical Paper 157, 1916.)

Dieses Viskosimeter ist für Temperaturen bis zu  $1600^\circ$  bestimmt, sodaß damit die Viskosität eines Schlackenflusses, von Glas, aber auch von Asphalt, Harzen usw. bestimmt werden kann. Es handelt sich um das bekannte Prinzip mit zwei konzentrischen Zylindern, zwischen welchen sich die auf ihre Viskosität zu bestimmende Flüssigkeit befindet. Der äußere Zylinder rotiert mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Je nach der Viskosität der Flüssigkeit überträgt sich diese Bewegung in geringerem oder stärkerem Grade auf den inneren Zylinder, und kann an letzterem bestimmt werden. R. E. Lg.

Clementi, A., **Die Störung der Farbreaktion zwischen Jod und Stärke durch einige physiologisch wichtige Stoffe.** (Arch. di Farmac. sperim. 20, 258 bis 268, 1916.)

Da die durch Jod gebläute Stärke von mancher Seite als Adsorptionsverbindung aufgefaßt wird, ist die Feststellung erwähnenswert, daß Furfurol eine Entfärbung bewirken kann. Bei hohem Jodgehalt bleibt dieselbe aber aus. Auch einige Proteine wirken so. R. E. Lg.

Daudt, H. W., **Die Einwirkung des Aluminiumchlorids beim Glühen auf Eisen- und Aluminiumhydroxyd.** (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 7, 847 bis 852, 1916.)

Die Mengen sind gewöhnlich so gering, daß sie das Wägungsresultat praktisch nicht beeinflussen. Die Wirkung dieses Elektrolyten im Waschwasser ist da-



durch eine günstige, da er den Uebergang der Hydroxyde in die Solform verhindert. R. E. Lg.

Fröboese, V., Beitrag zur Wasseranalyse: **Schnelle Bestimmung des Magnesiums durch Titration bei Gegenwart von Kalzium.** (Zeitschr. f. anorg. Chem. 89, 370—376, 1914.)

Das Ende der Titration des Kalks mittelst Kaliumoleat oder -palmit nach Winkler oder Clark zeigt sich durch einen „feinblasigen, beständigen Schaum“ an. Aber dieser Zeitpunkt ist mit dem Auge nicht ganz leicht zu bestimmen. Leichter ist es mit dem Ohr. Ist noch nicht aller Kalk als Oleat gefällt, so hört man das Zerplatzen der Blasen. Das Geräusch hört auf, sobald dies erreicht ist. R. E. Lg.

## Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Bussmann, E., Ueber die zeolithischen Eigenschaften des gemahlten Phonoliths und des Kalktrabdingers im Vergleich zu einigen Bodenarten. (Journ. f. Landwirtsch. 61, 97, 1913.)

Da die Kaliwirkung des Phonolithmehls sich als nicht im richtigen Verhältnis zum Preis erwies, wurde auf seine durch Absorptionskraft bedingte bodenverbessernde Wirkung hingewiesen. Aber auch diese kann Verf. nicht bestätigen. R. E. Lg.

Engels, O., Der Einfluß von Kalk in Form von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk auf die physikalische Beschaffenheit verschiedener Bodenarten. (Landwirtsch. Versuchsst. 83, 409—466, 1914.)

CaO flockt die Bodenkolloide aus. Damit steht in Zusammenhang: Ein Uebergang des Bodens in die Krümelstruktur; eine Erhöhung der Durchlässigkeit für Wasser, besonders bei schweren bindigen Böden; eine Verminderung der Hygroskopizität, der kapillaren Steigkraft, der Trockenschwindung (Rißbildung); eine Erleichterung der Bearbeitbarkeit. — CaCO<sub>3</sub> wirkt schwächer. R. E. Lg.

Frosterus, B., Beitrag zur Kenntnis der Bodenbildung in Tonen der humiden Gegenden. (Intern. Mitt. f. Bodenk. 1913, 1—32.)

In den Bändertönen des südlichen Finnlands finden sich „Roströhrchen-Konkretionen“ um Reste von Pflanzenwurzeln herum. D. h. um letztere hat sich im Ton das Eisenhydroxyd in konzentrisch schaliger Form angereichert. „Die Bildung von ähnlichen konzentrischen Zonen ist in neuerer Zeit als ein Vorgang der Diffusion erklärt worden. Hier steht sie aber offenbar in Zusammenhang mit der Kapillarität des Bodens. Man kann nämlich überall, wo diese Röhrchen vorkommen, beobachten, daß ihre Dicke von der Dichtigkeit des Materials, in welchem sie gebildet sind, abhängt. Je feiner die Bodenart ist, desto kleiner sind sie, und umgekehrt. In gröberen Sanden treten sie nicht auf, während sie in Tonen, und besonders in schluffreichen, sehr allgemein sind. Auch in den ganz feinen Tonen kommen sie nicht vor.“ Für ihre Erklärung braucht man kein Gel, wie es zur Erklärung ähnlicher Bänderungen von einer neueren Achattheorie angenommen worden war. „Ähnliche Ringe fallen nämlich auch aus bei chemischer Reaktion zweier Lösungen in Filtrierpapier. Wird dieses z. B. mit einer Lösung von Ferrichlorid durchtränkt und wird Ammoniak tropfenweise an ein und derselben Stelle zugegeben, so bilden sich allmählich konzentrische Streifen aus ausgefälltem Eisenoxyd, wobei die äußer-

sten Ringe die jüngsten sind. Dieselbe Erscheinung bekommt man, wenn der Versuch auf einem trocknen Tonstück ausgeführt wird.“ „Daß ein ähnlicher Vorgang sich in der Natur abspielt, scheint recht wahrscheinlich zu sein. Der Boden, in dem diese Bildungen entstehen, ist ja fast immer mit Feuchtigkeit reichlich durchsetzt. In den so mit Wasser durchnetzten Boden: teilen, welche die Wurzeln umgeben, kommen die ausgelaugten Eisenlösungen hinein und werden dann eventuell durch Humuslösungen ausgefällt.“ [Frosterus führt hier also die Bänderung auf einen intermittierenden Zufluß von Eisenlösungen zurück. Denn bei seinem nachahmenden Versuch würde der Rhythmus ausbleiben, wenn er das Ammoniak nicht tropfenweise, sondern auf einmal auf das Papier gebracht hätte. Natürlich ist die Erscheinung auch ohne Gallerten der Diffusionstheorie zugänglich. Ref.]

Eine Konkretion zeigte einen Gehalt an Humus von 2,17 Proz., an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 10,76 Proz. Dagegen zeigte der umgebende, schwach gelbliche Schluff 1,90 Proz. Humus und 6,48 Proz. FeCl<sub>3</sub>. Daraus wird geschlossen, daß der Humus einen Anteil bei der Ausfällung des Eisens gehabt hat. [Es könnte jedoch sein, daß Wurzelreste bei der Humusbestimmung mit gewogen wurden. Ref.]

Das Eisen sei als Ferroverbindung in die tieferen Teile, wo die Konkretionen sich vorfinden, eingesickert. Dafür spreche der Umstand, daß die Innenseiten der Röhrchen, die das Zentrum der Konkretionen bilden, sehr oft mit einem Ferrosalz, nämlich Vivianit, bekleidet sind. R. E. Lg.

## Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Höber, R., Zur physikalischen Chemie der Erregung und Narkose. (Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 296, 1916.)

Zur Erklärung der Wirkung der elektrischen Reize hat Nernst bekanntlich eine Theorie entwickelt, deren Grundlage die Annahme ist, daß die Membranen, die jedes Organ zu einem System von Phasen machen, bei ihrer Einschaltung in eine Strombahn durch ihren Einfluß auf die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu Orten einer Grenzpolarisierung werden, wobei die Membranen als zweite Lösungsmittel anzusehen sind; Erregung soll dann eintreten, wenn die polarisatorische Aenderung an den Membranen eines Organs eine bestimmte Größe erreicht hat. Von Bethe wurde neuerdings darauf verwiesen, daß die Konzentrationsänderung an den Phasengrenzen auch dann zustande kommen kann, wenn feste poröse Diaphragmen eine Elektrolytlösung durchsetzen, und wenn sie in den Wandungen ihrer Poren die im Potentialgefälle bewegten Ionen je nach ihrer Absorbierbarkeit verschieden stark festhalten. Dementsprechend läßt sich der Erregungsvorgang unter der Auffassung der Membranen als Adsorption erläutern. Demnach wird also die Polarisierbarkeit der Membranen ein Ausdruck ihrer Ionenpermeabilität sein, was auch durch direkte Beobachtungen Gilde-meister's bestätigt wurde. Von Steigerung der Ionendurchlässigkeit, d. h. von einer Depolarisation der Membranen, wird die Erregung begleitet. Die Narkose dagegen wird von der Permeabilitätsenkung, d. h. einer Aufhebung oder einer Hemmung der Depolarisation, begleitet. Oryng.

Joel, A., Ueber die Einwirkung einiger indifferenten Narkotika auf die Permeabilität roter Blutkörperchen. (Pflüger's Arch. 161, 5, 1915.)



Es wurde die Wirksamkeit von Narkotika auf die Permeabilität lebender tierischer Zelle untersucht und für den Fall von roten Blutkörperchen gefunden, daß die indifferenten Narkotika in kleinen Konzentrationen Permeabilität herabsetzend, also Plasmahaut verdichtend, in höheren Konzentrationen aber Permeabilität erhöhend, also Plasmahaut auflösend, wirken. Die Oberflächenspannung und innere Reibung der Narkotika sind für die Narkose von Bedeutung, und die Wirkung kleinerer Mengen von Narkotica erwiesen sich, in Analogie zu den Adsorptionsvorgängen, als reversibel. Oryng.

## Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Edel, M., Erfahrungen mit dem billigen Wundstreupulver Chlorkalk-Bolus alba. (Deutsch. Mediz. Wochenschr. 41, 620—621, 1915.)

Edel empfiehlt (ebenso wie Riehl) die Wundbehandlung mit einem Gemisch von 9 Teilen Bolus und 1 Teil Chlorkalk. R. E. Lg.

Fine, M. S., u. A. F. Chace, Die Beeinflussung der Harnsäurekonzentration des Bluts durch Atophan und Radiumemanation. (Journ. of Pharm. and exp. Ther. 6, 219—225, 1915.)

Besonders wegen der unmittelbaren Wirkung des Atophans glauben Verf. nicht an eine chemische Wirkung auf die Harnsäure, sondern an eine Permeabilitätserhöhung des Nierenfilters für Harnsäure. R. E. Lg.

Géronne, A., u. W. Lenz, Ueber den Versuch einer Behandlung der Typhusbazillenträger mit Thymol-Kohle. (Berl. klin. Wochenschr. 52, 341—345, 1915.)

Die Tierkohle soll hierbei als Transportmittel für das Thymol dienen, d. h. eine vorzeitige Resorption des letzteren hindern und es erst in den tieferen Darmabschnitten zur Wirksamkeit gelangen lassen. Täglich wurden 6 Dosen von je 1 g einer Mischung von gleichen Teilen Kohle und Thymol gegeben. Die Ausscheidungen wurden allmählich frei von Typhusbazillen. R. E. Lg.

Joachimoglu, G., Die Ausscheidungsform der arsenigen Säure und Arsensäure. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 80, 8—15, 1916.)

Husemann hatte an die Möglichkeit gedacht, daß die anorganischen Arsenverbindungen sich teilweise im Harn in organischer Bindung finden und daher dem Nachweis mit  $H_2S$  entziehen könnten. Joachimoglu zieht es vor, beim Ausbleiben der erwarteten Fällung an die Schutzkolloidwirkung gewisser Harnbestandteile zu denken. R. E. Lg.

Noorden, C. v., Ueber Verdauungsbeschwerden nach dem Genuß von Kriegsbrot und ihre Behandlung. (Berl. klin. Wochenschr. 52, 349—350, 1915.)

Adsorptionstherapie durch Gaben von 10 bis 20 g Carbo animalis. R. E. Lg.

Piccinini, G. M., Pharmakologische Wirkungen des Azetats des kolloiden Tetramerkuroazetanalids. (Arch. int. d. Pharmacodyn. 23, 417 bis 425, 1913.)

Die tödliche Dosis dieser kolloiden Quecksilberverbindung ist bei verschiedenen Tierarten auffallend verschieden. R. E. Lg.

Posner, C., Die Oberflächenspannung des Harns und ihre klinische Bedeutung. (Berl. klin. Wochenschr. 53, 890, 1916.)

Harn zeigt auch im Traube'schen Viskostagonometer eine geringere Oberflächenspannung als Wasser. Am geringsten ist sie, wenn Gallensäuren im Blut vorhanden sind. Auch die im Harn vorhandenen Kolloide erniedrigen sie. Durch dieselben steigt gleichzeitig die Viskosität. Bei Diabetes insipidus nähert sich die Oberflächenspannung derjenigen des Wassers. R. E. Lg.

Schumacher, J., Kritisch-chemisch-pharmakologische Betrachtungen über den Wert des Kalium-Aurum cyanatum bei der Chemotherapie der Tuberkulose. (Dermatol. Zeitschr. 22, 10—25, 1915.)

Die therapeutische Wirkung des Zyangoldes wird zurückgeführt auf diejenige des kolloiden Goldes, welches sich aus ihm im Körper bildet. R. E. Lg.

## Arbeiten technischen Inhalts.

### b) Metallurgie.

Adams, M., Ein neues Oel für die Flotation. (Bull. Amer. Min. Eng. 1916, 1683—1684.)

Empfehlung des Oels der Salbei (*Artemisia tridentata*). R. E. Lg.

Anonym, Elektrische Eigenschaften und Mikrostruktur. (Metallurg. and Chem. Engin. 15, 551, 1916.)

Für die elektrische Leitfähigkeit gibt es wesentliche Unterschiede, ob Schwefelkupfer gleichmäßig im Kupfer verteilt ist, oder ob es in Form einer dünnen Haut (Zement) reine Kupferkörner umhüllt. Die letztere Form hatte Bancroft als eine Emulsion von Kupfer in Kupfersulfid bezeichnet. Sie bedingt eine erhebliche Widerstandserhöhung. R. E. Lg.

Gillett, H. W., Emulsionen und Suspensionen in geschmolzenen Metallen. (Metallurg. and Chem. Engin. 15, 540, 1916.)

Gillett ruft die Kolloidchemiker zu Hilfe, damit sie ihm eine Umkehrung der Emulsion ermöglichen, welche entsteht, wenn man Aluminiumpulver durch Schmelzung zu vereinigen sucht. Hierbei hindern nämlich die feinen Oxydhäutchen den Zusammentritt.

Hannesen, G., Ueber Borstähle. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 89, 257—278, 1914.)

Bekanntlich kristallisieren bei höherer Temperatur metallische Kristalle häufig in abgerundeter Form, wenn die Oberflächenspannung die Festigkeit der betreffenden Kristalle überwinden kann. Bei niederen Temperaturen kommt dann die betreffende Kristallart in polyedrischer Form zur Abscheidung, wenn jene Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Auf einer der hier abgebildeten Stahllegierungen mit 3 Proz. Bor sind zwar die einzelnen Kristallite noch abgerundet, aber unter sich sind sie in Form von Dendriten angeordnet. Es ist hier also ein Uebergangsstadium von der abgerundeten zur polyedrischen Form vorhanden. R. E. Lg.

### c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Anonym, Beitrag zur rationellen Analyse und Zusammensetzung der Tone. (Keram. Rundsch. 23, 195—196, 208—209, 228, 245—246, 265—266, 279—280, 1915.)



Die Plastizität der Kaoline und Tone ist meist auf ihren Gehalt an Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) zurückzuführen. Auch Muskovit wird in feiner Mahlung plastisch. R. E. Lg.

Anonym, Einfluß von Traß, Kalkwasser und Seifenlösung auf Festigkeit und Wasserdichtigkeit von Mörtel und Beton. (Tonind.-Ztg. 1914, 95 — 96.)

Eine ausgezeichnete Wasserdichtigkeit wird durch Zusatz von Seifenlösung erreicht. Diese setzt jedoch die Festigkeit herab. Durch gleichzeitigen Traßzusatz kann man letztere aber wieder erhöhen. R. E. Lg.

Benson, H. K., C. A. Newhall u. B. Tremper, Einfluß organischer Zusätze auf die Abbildung des Zements. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6, 795 — 798, 1914.)

Geben die organischen Stoffe, welche mit dem Sand durch Pflanzenreste in die Betonmasse hineingelangen können, unlösliche Verbindungen mit dem Kalk, so kann das Abbinden verzögert werden. R. E. Lg.

Briggs, T. R., Farben. (Metallurg. and Chem. Engin. 15, 540, 1916.)

Bei der Mischung zweier verschiedener Farbstoffpulver ist das Vorwalten der Wirkung des einen oder andern zum guten Teil durch die relativen Dispersitätsgrade bedingt. Ist das eine sehr fein und das andere gröber, und umhüllt dabei ersteres die Teilchen des letzteren, so neigt der Ton der Mischung mehr zu ersterem hin. R. E. Lg.

#### d) Photographie.

Cobenzl, A., Zur Photochemie der photographischen Papiere und der zu ihrer Herstellung benötigten Materialien. (Chemiker-Ztg. 37, 837, 886, 957 u. 990, 1913.)

Beispiele für den verschiedenen Dispersitätsgrad des Silberchlorids und -zitrats in den für photographische Zwecke bestimmten „Emulsionen“: A. Zu 50 ccm vierprozentiges Kollodium gibt man 1 ccm zehnpromzentige alkoholische LiCl-Lösung. Dazu unter starkem Umschütteln rasch eine heiße Lösung von 1 g  $\text{AgNO}_3$  in 0,8 ccm Wasser, welcher 3 ccm Alkohol heiß zugesetzt worden waren. Die Emulsion zeigt starke Trübung, welche auf Zusatz von etwas alkoholischer Zitronensäure noch zunimmt. B. Setzt man zu der gleichen Kollodium-LiCl-Menge eine kalte Lösung von 1 g  $\text{AgNO}_3$  in 1,5 ccm Wasser und 4 ccm Alkohol, dazu dann die Zitronensäurelösung, so ist die Emulsion nur leicht opalisierend. A und B verhalten sich bezw. Lichtempfindlichkeit, Gradation, Tonungsgeschwindigkeit ganz verschieden.

Glänzende Zelluloidpapiere werden mit mehr Kollodium und AgCl bereitet. 60 Proz. des  $\text{AgNO}_3$  werden in AgCl verwandelt. Bei matten Papieren nur 20 bis 30 Proz. Eine Vorschrift für Glanzemulsion ist: vierprozentiges Kollodium 100 ccm, zehnpromzentiges LiCl 4,05 g. Dazu eine Auflösung von 1,62 g  $\text{AgNO}_3$  in wenig Wasser. Dazu 9,2 g zehnpromzentige alkoholische Zitronensäurelösung. Zur Bindung der frei gewordenen  $\text{HNO}_3$  kommen noch 1,08 ccm Ammoniak und 10 ccm einer zehnpromzentigen alkoholischen Zitronensäurelösung. Alles wird tropfenweise unter Schütteln zugesetzt. Nach halbtägigem Stehen kopiert die Emulsion etwas bläulicher, obgleich sie noch nicht trüber geworden ist.

Vorschrift für Mattemulsion: vierprozentiges Kollodium 100 ccm, zehnpromzentiges alkoholisches LiCl 1,25 ccm. Dazu 2 g  $\text{AgNO}_3$ , gelöst in 2,6 ccm

Wasser und 8 ccm Alkohol. Dazu Zitronensäurelösung 6,18 ccm. Dazu 1,5 ccm Ammoniak und 10 ccm einer zehnpromzentigen alkoholischen Glycerinlösung. Dazu 6,6 ccm einer zehnpromzentigen äther-alkoholischen Weinsäurelösung. Diese Emulsion kopiert purpurrot. R. E. Lg.

Florence, Ueber den Einfluß der Tonungsmethode auf den Bildton im Schwefeltonungsverfahren. (Atelier d. Photogr. 24, 21 — 23, 1917.)

Wahrscheinlich hat auch der verschiedene Dispersitätsgrad des Silbers in den mit verschiedenen Entwicklern behandelten Brom- und besonders Chlorbromsilberschichten Einfluß auf die hier beschriebene Beeinflussung des Tones nach der Schwefelung. R. E. Lg.

Kieser, K., Die Schwefeltonung von Auskopierpapieren. (Photogr. Rundsch. 54, 89 — 90, 1917.)

Der Unterschied im Dispersitätsgrad der fertigen Bromsilber- und Auskopierbilder äußert sich sehr stark bei der Behandlung mit einer Natriumsulfid-Lösung. In der Kälte wirkt selbst die konzentrierte Lösung auf Bromsilberkopien kaum tonend (wenn man den Luftzutritt verhindert). Man muß die Lösung erwärmen. Dagegen wirkt eine kalte 0,1 prozentige Lösung auf fixierte Auskopierbilder, deren Silberkorn ultramikroskopisch klein ist, noch zu rasch. R. E. Lg.

#### i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Herzog, A., Ueber den Glanz der Faserstoffe. (Kunststoffe 6, 1916.)

Zwar übt die Oberflächenbeschaffenheit der natürlichen und künstlichen Farbstoffe einen wesentlichen bestimmenden Einfluß auf die Stärke des Glanzes aus. Aber auch die innere Beschaffenheit des Materials ist dafür maßgebend. So zeigte sich bei einem untersuchten Viskosefaden ein geringerer Glanz, als wie man ihn nach der Glätte der Oberfläche hätte erwarten sollen. Er war bedingt durch zahllose Gasbläschen, deren Größe alle Uebergänge innerhalb des mikroskopischen und ultramikroskopischen Bereichs aufweisen. Diese auch sonst in Kunststoffen außerordentlich häufig vorkommenden Gasblasen sind auf die Art der Koagulation der betreffenden Zelluloseabkömmlinge im Fällungsbad zurückzuführen. Gewöhnlich sind dieselben in der Nähe der Faseroberfläche angehäuft. Sie bewirken als trübe Medien im auffallenden Licht einen bläulichen Schimmer, im durchfallenden eine gelbbraunliche Färbung. Zuweilen ist allerdings eine gewisse Mattierung, wie sie die Luftbläschen herbeiführen können, erwünscht, z. B. bei künstlichem Perückenhaar. Jedoch wird die Festigkeit der Faser hierdurch herabgesetzt.

Auch feste, das Licht zerstreuernde Einschlüsse, können den Glanz herabsetzen. Selbst bei sorgfältigster Filtrierung der hochviskosen Zelluloselösungen gelingt es sehr oft nicht, mechanische Verunreinigungen zu entfernen.

Daß die ultramikroskopische Struktur des Materials ohne Einfluß auf den Glanz sei, hatte Verfasser schon früher behauptet (vgl. „Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden“, Dresden 1910). Gaidukow nahm dann allerdings an, daß Fasern mit einer ausgesprochen regelmäßigen Ultrastruktur auch ein besonders schöner Glanz zukomme. Dem läßt sich aber entgegenhalten, daß selbst optisch leere Fäden (Gelatineseide), oder solche mit mehr oder



weniger unregelmäßiger Ultrastruktur (manche Kunstseiden) einen sehr hohen Glanz aufweisen können.

R. E. Lg.

**Anonym, Wasserdichte Imprägnierungen.** (Zeitschr. f. d. ges. Textil-Ind. 18, 380—381, 1915.)

Bei dem Einbadverfahren muß die fettsaure Tonerde in Emulsionsform verwandt werden. Diese kann hergestellt werden durch Schmelzen von 300 g Rinder- oder Hammeltalg mit 25 g Olein. Eintragen in eine Mischung von 25 g Kalilauge (45° Bé) und 125 g Wasser und langsame Zugabe von 225 g warmem Wasser. Hiervon wird etwas zu dem essigsauren Tonerdebad gemischt.

Letzterem kann vorher auch Leimlösung zugesetzt werden.

R. E. Lg.

**Boeseken, J., J. C. v. d. Berg u. A. H. Kerstjens, Beobachtungen über die Azetylierung und die Azetolyse der Zellulose und Stärke mit Hilfe von Essigsäureanhydrid.** (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. 35, 320—345, 1916.)

Es zeigt eine erhebliche Beschleunigung der Reaktionen bei Erhöhung des Dispersitätsgrades der umzuwandelnden Stoffe. Deshalb wirken Substanzen, welche letzteres bedingen, wie Katalysatoren.

Unterbricht man die Azetylierung der Zellulose vor Vollendung der Umsetzung, so ist der gelöste Teil Triazetat, also das Endprodukt, die übrig bleibende feste Substanz dagegen unveränderte Zellulose.

R. E. Lg.

## Bücherbesprechungen.

**Werden und Vergehen auf der Erde im Rahmen chemischer Umwandlungen.** Für Studierende aller Fakultäten und gebildete Laien. Von C. Kippenberger. 172 Seiten mit 26 Abbildungen. (Bonn 1915, Verlag von A. Marcus und E. Weber.) Geh. M. 3,20, geb. M. 4,20.

Ueber dieses Unternehmen, einem mit der Chemie nicht vertrauten Leser das Wesen der chemischen Vorgänge in der geologischen Vorzeit und Jetztzeit, ferner in den pflanzlichen und tierischen Organismen verständlich zu machen, kann einer, der sich in diesen Gebieten zuhause fühlt, nicht gut urteilen. Wohl aber kann gesagt werden, daß der Chemiker darin einen guten Ueberblick findet. Kippenberger beginnt nicht ab ovo mit der Chemie, sondern springt gleich mitten in die Sachen hinein. Kolloidprobleme werden wiederholt berührt: bei den Humusstoffen, den Achaten, beim Altern der Enzyme, überhaupt bei den Vorgängen in den Organismen.

R. E. Lg.

**Die periodischen Erscheinungen in der Chemie.** Von R. Kremann. 128 Seiten mit 77 Abbildungen. (Stuttgart 1913, Verlag von F. Enke.) Geh. M. 4,50.

Aus verschiedenen Gründen ist auch der Kolloidchemiker an den hier in ausgezeichnete Form zusammengefaßten Erscheinungen interessiert. Denn Oberflächenerscheinungen spielen eine große Rolle bei dem rhythmischen Aktiv- und Passivwerden von Metallen, wie es Fechner schon 1828 am Eisen beobachtet hatte. Bei W. Ostwald's Studien am „schwingenden“ Chrom spielte bekanntlich der Einfluß kolloider Zusätze eine wichtige Rolle. Ebenso

bei G. Bredig's periodischer  $H_2O_2$ -Katalyse, welche die Aufmerksamkeit der Biologen (Ähnlichkeit mit der Fortpflanzung des Reizes im Nerv!) auf diese Vorgänge leitete. Kremann war zur Abfassung dieses Ueberblickes besonders deshalb berufen, weil er selber eine ganze Reihe derartiger rhythmischer Vorgänge gefunden hat, z. B. bei der Elektrolyse von Salzlösungen. Er hat es anerkennenswerter Weise „teils absichtlich, teils aus begreiflichem Unvermögen unterlassen, eine Entscheidung über die Richtigkeit je einer Theorie für ein jedes Phänomen zu treffen und sich bemüht, nach möglichst sachlichen Gesichtspunkten die Hauptpunkte aller geäußerten Theorien mitzuteilen“

Kolloidchemisch interessant sind auch die Erörterungen über die Dispersitätsverhältnisse beim  $Zr_2N_3$ , bzw. seiner Adsorptionsverbindungen nach Wedekind. Ob man aber hier von „periodischen“ Verstäubungserscheinungen sprechen darf, scheint doch noch fraglich. Denn der Rhythmus kommt ja erst durch wiederholte Säurezusätze zustande.

Alle bis jetzt beobachteten periodischen Reaktionen verliefen in heterogenen Systemen. Im Anschluß an eine mathematische Ableitung von J. Hirniak hält jedoch Kremann auch solche in homogenen Systemen nicht für ganz ausgeschlossen.

R. E. Lg.

**Das Bromöldruckverfahren.** Von E. Mayer. Vierte Auflage. 147 S. (Halle a. S. 1917, Verlag von W. Knapp.) Geh. M. 3,80, geb. M. 4,40.

Der Hauptteil dieses Verfahrens zur Herstellung künstlerischer Photographien beruht auf kolloidchemischen Vorgängen: Das ursprüngliche Bromsilberbild dient nämlich dazu, die Gelatineschicht in verschiedenem Grade zur Quellung zu bringen. Dadurch wird die verschiedene Annahme der fetten Farbe bedingt. Die Kapitel „Die Entstehung der Quellungsunterschiede“, „Die Eigenschaften der Schichtquellung (Relief) und ihr Einfluß auf den Bildcharakter“ usw. berichten darüber.

Auch die Vorgänge beim Farbauftrag verdienen an dieser Stelle wegen ihrer kapillaren Natur hervorgehoben zu werden.

Der Verfasser hat sich wegen seiner praktischen und theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet einen Namen gemacht. Seine Schrift ist vorzüglich geeignet, in die Technik des Verfahrens einzuführen. R. E. Lg.

## Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift resp. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- W. Reinders: Anisotrope kolloide Lösungen.
- Hilary Lachs: Ueber den kolloiden Zustand der radioaktiven Stoffe.
- R. Lauffmann: Fortschritte der Gerbereichemie.
- R. Lucas: Ueber das kapillaranalytische Verhalten von Filterpapieren, II.
- L. Paul: Ueber die kolloide Natur der  $\gamma$ -Alkali-Marzseifen.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- Mitteilung aus dem Staatl. Kautschuk-Prüfungsamt Delft.
- Josef Spek: Differenzen im Quellungsgrad des Plasmakolloide als eine Ursache der Oestrulainvagination, sowie der Einstülpungen und Faltungen von Zellplatten überhaupt.
- H. Koch: Ueber die Adsorption von Natriumaurichlorid an Kohle und die Bestimmung des Goldes im Meerwasser.
- G. Leysieffer: Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Viskosität und Nitrierprozeß bei Zellulosenitratlösungen usw.

# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Prels für den Band M. 18.—

## Anisotrope kolloide Lösungen.

Von W. Reinders (Delft).

(Eingegangen am 27. September 1917.)

Die Untersuchungen von H. Freundlich und H. Diesselhorst<sup>1)</sup> über Vanadinpentoxidsol, das beim Rühren und bei Kataphorese starke Doppelbrechung zeigt, haben in weitem Kreise große Aufmerksamkeit erregt. Die Erklärung dieser Eigenschaft wurde gefunden in der länglichen Form der dispersen Teilchen, die bei der ultramikroskopischen Untersuchung hervortritt. Bei Ruhe der Lösung sind diese Teilchen vollkommen ungeordnet; das Sol ist isotrop. Bei Strömung ist aber die Lage der geringsten Reibung bevorzugt. Die nadelförmigen Teilchen richten sich mit ihrer Achse parallel der Flußrichtung; das Sol ist jetzt anisotrop und zeigt die Eigenschaften eines doppelbrechenden Kristalls. H. R. Kruyt<sup>2)</sup> konnte diese Erklärung bestätigen durch Beobachtung der Teilchen unter dem Ultramikroskop bei Kataphorese. Beim Anlegen der Spannung drehten sich die Teilchen parallel den Stromlinien.

Indem also über die Form der Teilchen und ihre Orientierung durch äußere Kräfte kein Zweifel mehr besteht, so ist die Frage nach der Art dieser Teilchen keineswegs gelöst. Sind sie anisotrop, also kleine Kristalle oder Kristallsplitter oder aber sind sie selber isotrop wie Glasstäbchen oder langgestreckte Konglomerate isotroper Teilchen und genügt ihre Orientierung in der Lösung, um dem Sol Anisotropie zu erteilen?

<sup>1)</sup> H. Freundlich u. H. Diesselhorst, Festschrift für Elster und Geitel (Braunschweig 1915), 453; Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 27 (1916).

<sup>2)</sup> H. R. Kruyt, Verslagen Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 24, 1664 (1916).

Diese Frage ist für den Begriff des amorphen Zustands sowie für unsere Anschauung der Suspensioide von großer Wichtigkeit, besonders als sich gezeigt hat, daß der Fall  $V_2O_5$  nicht isoliert steht, sondern daß auch andere Stoffe ähnliche Lösungen zu bilden vermögen.

Freundlich und Diesselhorst weisen schon auf die alten  $Fe(OH)_3$ -Sole hin, die das Phänomen von Majorana zeigen, das darin besteht, daß diese Sole im Magnetfeld doppelbrechend werden und Dichroismus zeigen. Nach ihren eigenen Untersuchungen treten bei einem dergleichen Sol dieselben Erscheinungen auf wie beim  $V_2O_5$ -Sol; es wurde auch beim Rühren und Fließen durch ein Rohr doppelbrechend.

Weiter zeigt das  $V_2O_5$ -Sol große Ähnlichkeit mit den anisotropen Schmelzen, den fließenden Kristallen, bei denen auch die optischen Eigenschaften stark beeinflußt werden von äußeren Kräften wie Druck und die Wirkung eines Magnetfelds. Nach der Theorie von Vorländer-Bose<sup>3)</sup> werden diese Eigenschaften erklärt aus der langgestreckten Form der Moleküle, die sich zu Schwärmen, in denen sie alle gleichgerichtet sind, vereinigen.

Es besteht also eine bemerkenswerte Analogie zwischen den langgestreckten Molekülen der fließenden Kristalle und den langgestreckten dispersen Teilchen des  $V_2O_5$ -Sols, eine Analogie, die vermuten läßt, daß das optische Verhalten dieser Lösungen hauptsächlich bestimmt wird durch die Form der Teilchen und nicht

<sup>3)</sup> Vorländer-Bose, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40, 1970 (1907); Physik. Zeitschr. 9, 708 (1908).



durch ihre Größe. Bei übereinstimmender Form kann die Größe variieren von der der Moleküle bis zu der der Ultramikronen.

Deutet es also auf eine Kontinuität zwischen Moleküle und Ultramikronen, so wird die Frage nach der Art dieser Ultramikronen dadurch um so bedeutender. Cotton und Mouton<sup>4)</sup>, welche das Phänomen von Majorana sehr genau untersucht haben, schließen nach eingehender Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten, daß eine Erklärung, basiert auf die Annahme von gleichgerichteten, aber isotropen Teilchen nicht genügt, sondern daß man Anisotropie derselben annehmen muß. Sie neigen zu der Anschauung, daß diese Teilchen schon Kristalle sind.

Freundlich und Diesselhorst lassen sich über diese Frage wenig bestimmt aus; sie bevorzugen aber die Annahme, daß die  $V_2O_5$ -Teilchen amorph<sup>5)</sup> sind oder ähnlich den Schwärmen von Bose, langgestreckte Konglomerate von gleichgerichteten Molekülen, deren Atome noch nicht ihre gehörige Stellung im Raumgitter eines Kristalls eingenommen haben, ein Mittelding also zwischen amorph und kristallinisch<sup>6)</sup>.

Es kommt mir vor, daß eine solche Hypothese unnötige Komplikationen gibt und daß es einfacher ist, die Teilchen direkt als kleine Kriställchen aufzufassen oder wenigstens Kontinuität zwischen diesen Ultramikronen und makroskopisch oder mikroskopisch sichtbaren Kristallen anzunehmen.

Ich habe mich bemüht, diese Kontinuität auf zwei Weisen experimentell darzulegen:

1. Durch Modifizierung der Wachstumsbedingungen der  $V_2O_5$ -Teilchen derart, daß diese mikroskopisch wahrnehmbare Dimensionen erreichen.

2. Bei Stoffen, welche gewöhnlich als deutlich wahrnehmbare Kristalle aus einer Lösung entstehen, die Bildungsbedingungen der Kristalle so abzuändern, daß diese ultramikroskopisch klein bleiben, und die so gewonnenen Sole auf Doppelbrechung zu untersuchen.

### 1. Das Wachstum der $V_2O_5$ -Teilchen.

Es ist bekannt, daß kolloide oder sehr fein kristalline Niederschläge allmählich kristallinisch

oder gröber kristallinisch werden, wenn man sie längere Zeit mit der Lösung, aus der sie sich gebildet haben, in Berührung läßt.

Ein derartiges Wachsen wird auch bei dem  $V_2O_5$ -Sol beobachtet. Die frischen Sole sind im auffallenden Licht wenig trübe und zeigen oft keine Schlierenbildung, die alten Sole sind merklich trübe und zeigen beim Rühren die Schlieren. Ultramikroskopisch fanden Freundlich und Diesselhorst die ersten nicht oder kaum auflösbar, die zweiten voll langer Nadeln. Im Effekt der Doppelbrechung fanden sie keinen Unterschied. Diesem Punkte wurde aber keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Ich habe nun diese Aenderung genauer verfolgt und — da die Rekristallisation bei höherer Temperatur viel schneller geht wie bei niedriger — an einem Sol, das auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Das erste Sol wurde bereitet aus 6 g  $NH_4VO_3$ , die mit der äquivalenten Menge 3,0 n. HCl während zehn Minuten gerieben wurden. Dann wurde abfiltriert auf einem Porzellantrichter und ausgewaschen, bis das Wasser sich dunkel färbte und das Filter verstopft war. Jetzt wurde der Niederschlag noch zweimal mit Wasser dekantiert und alsdann durch Schütteln mit 150 cm Wasser in kolloide Lösung gebracht. Am folgenden Tag hatte sich etwas  $V_2O_5$  als sehr gelatinöser Niederschlag gesetzt, von der die obenstehende, klare, tiefbraunrote Lösung durch Filtrieren getrennt wurde. Sie enthielt 12,4 g  $V_2O_5$  im Liter.

Ein Teil wurde auf 15° bis 20° gehalten (IIa), der Rest in einem geschlossenen Jenakolben auf etwa 90° erhitzt (Wasserbad). Nach 1, 2½, 5 und 9 Stunden wurde ein Teil dieser Lösung pipettiert und schnell gekühlt (IIb, IIc, IId und IIe).

Im durchfallenden Licht wurde zwischen den verschiedenen Lösungen kein Unterschied beobachtet; alle Lösungen waren vollkommen klar.

Bei auffallendem Licht war IIa kaum etwas trübe und ohne Seidenglanz beim Schütteln; die folgenden Lösungen waren deutlich trübe und zeigten in steigendem Grade den Seidenglanz.

In einer Küvette von 5 mm Weite zwischen gekreuzten Nicols gab IIa beim Rühren nur sehr schwache Aufhellung. Bei IIb war sie sehr stark und gleichmäßig und verschwand sofort nach Beendigung des Rührens. In IIc war die Aufhellung nicht gleichmäßig; dunkle und helle Schlieren zogen durch das

<sup>4)</sup> Cotton u. Mouton, Ann. de chim. et de phys. [8] 11, 145, 289 (1907).

<sup>5)</sup> Int. Zeitschr. f. Biologie 3, 46—59 (1916); Chem. Centralbl. 1917, I, 775.

<sup>6)</sup> H. Freundlich, Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 32 (1916).

Feld, welche nur langsam wieder verschwanden. Bei IId und IIe war diese Erscheinung noch viel stärker. Auch ohne Rühren war das ganze Feld gefüllt von dunklen und hellen Schlieren, als wäre ein Teil gelatinisiert. Das war auch tatsächlich der Fall: beim Umschenken zeigten sich gelartige Klumpen, die aber bei Zusatz von Wasser verschwanden und sich homogen lösten. Die Viskosität der erhitzten Sole war deutlich größer als die des nicht erhitzten<sup>7)</sup>.

Lösung	Ausflußzeit in Sekunden	Relative Viskosität
Wasser	93,0	1,00
Sol IIa	167,0	1,80
„ IIb	194,2	2,09
„ IIc	209	2,25
„ IId	248	2,64
„ IIe	663	7,13

Unter dem Ultramikroskop mit Kardioidkondensor (Zeiss Apochromat V, Kompensationsokular 18) zeigte IIa sehr viel kleine hellleuchtende, aber fast runde Ultramikronen. In IIb waren neben diesen runden Teilchen auch sehr dünne, schwachleuchtende Nadeln. In IIc herrschten diese Nadeln stark vor und füllten fast das ganze Feld, und in IId und IIe waren die runden Teilchen ganz verschwunden. Während in den ersten Solen die Teilchen vollkommen ungeordnet durcheinander wirbelten, war das bei den letzten Solen nicht mehr der Fall. Deutlich waren Bündel von gleichgerichteten Nadeln zu erkennen, die sich zum Teil an der Glaswand festgelegt hatten, so daß Figuren entstanden wie von Eisenfeilicht im Magnetfelde oder von den Haaren auf einem Pelz. Besonders in IIe war diese Bündelbildung sehr ausgesprochen; nach einiger Zeit war die Mehrzahl der Teilchen unbeweglich und die noch freien bewegten sich wie Kanoes in Wasserströmen zwischen Inseln. In sehr überzeugender Weise trat hier die Neigung der Teilchen hervor, sich bei der Strömung parallel zu stellen. Die im polarisierten Licht sichtbaren Schlieren sind zweifellos aus solchen Bündeln gleichgerichteter Nadeln zusammengestellt.

Beim Verdünnen mit einem Tropfen Wasser in der Quarzküvette des Ultramikroskops verschwanden die Bündel; das ganze Feld war jetzt wie bei IIb gefüllt mit langen Nadeln in vollkommen ungeordneter Bewegung.

<sup>7)</sup> Die Viskosität dieser Sole wurde zwei Tage nach diesen Versuchen bestimmt mit einem Ostwald'schen Viskosimeter (Temp. 20°).

Der Versuch lehrt also:

1. Auch das frische Sol hat viele Ultramikronen, diese sind aber nicht nadelförmig, sondern ungefähr rund.

2. Durch Erhitzen bilden sich die nadel-förmigen Ultramikronen, deren Zahl und Größe wächst mit der Dauer der Erhitzung.

3. Die Anisotropie ist an dem einen Tag alten Sol sehr gering und wird mit der Dauer der Erhitzung stärker.

4. Die Viskosität der Lösung steigt mit der Dauer der Erhitzung; am Ende tritt Gelatinierung ein, die durch Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

Das bei diesem Versuch gebrauchte Sol war ziemlich konzentriert und änderte sich auch ohne Erhitzen so schnell, daß es nach einigen Tagen deutlich Schlierenbildung und Doppelbrechung gab. Da es bei der ersten Prüfung auf Doppelbrechung schon einen Tag alt war, blieb die Frage, ob auch das ganze frische Sol diese Eigenschaft hat, unbeantwortet.

Es wurde darum ein neues Sol bereitet. Dabei wurde die Salzsäure nicht zu dem festen  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  gegeben, sondern zu einer konzentrierten Lösung dieses Salzes. Der erhaltene Niederschlag wurde schnell gewaschen und in kolloide Lösung gebracht, so daß das Sol schon eine Stunde nach dem Fällen des  $\text{V}_2\text{O}_5$  filtriert und zur Prüfung bereit war. Sie enthielt 5,2 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Liter.

Dieses Sol war auch im auffallendem Licht sehr klar und ohne Seidenglanz beim Schütteln. Das ultramikroskopische Bild zeigte nur hellleuchtende runde Teilchen. Zwischen gekreuzten Nicols trat keine Aufhellung ein, weder beim Rühren in einer Küvette noch beim Fließen durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt.

Das frisch bereitete Sol ist also nicht doppelbrechend. Diese Eigenschaft tritt erst nach einiger Zeit hervor und wird stärker parallel dem Entstehen und dem Wachsen der langgestreckten Ultramikronen.

Obwohl also das allmähliche Wachsen der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Ultramikronen ohne Zweifel ist, so konnten doch durch längeres Erhitzen auch mit diesem Sol keine Teilchen von mikroskopisch wahrnehmbarer Größe gewonnen werden.

Das gelang aber auf folgende Weise:

Wenn eine verdünnte Lösung von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  mit einer äquivalenten Menge Salzsäure versetzt wird, so fällt kein  $\text{V}_2\text{O}_5$  aus, die Lösung bleibt vollkommen klar. Sie färbt sich aber, zuerst hellgelb, dann dunkler, später braun und endlich, nach mehreren Stunden oder



Tagen, tritt die Fällung des  $V_2O_5$  ein. Erhitzen beschleunigt diesen Prozeß.

Eine 0,5 prozentige  $NH_4VO_3$ -Lösung wurde auf dem Wasserbade schon nach zehn Minuten trübe. Während nun ein Teil des Niederschlags sich auf den Boden absetzte, bildete sich an der Oberfläche ein spitzenartiges Häutchen. In den Rändern dieses Häutchens waren unter dem Mikroskop deutlich separate Kristallnadeln wahrnehmbar, bisweilen auch kreuzweise miteinander verwachsen. Die Größe dieser Nadeln war ungefähr  $0,5 \cdot 2$  bis  $0,5 \cdot 7 \mu$ . Auch der Bodensatz enthielt solche Nadeln. Sie waren zu klein, um Kristallflächen oder optische Eigenschaften daran wahrzunehmen. Doch deutet ihr ganzer Habitus und ihre Fähigkeit zu wachsen darauf hin, daß sie Kristalle sind.

Wenn aber diese großen Teilchen Kristalle sind, so muß man das gleiche auch annehmen von den nadelförmigen Ultramikronen, aus denen sie durch allmähliches Wachsen entstehen.

Der gallertartige Niederschlag, der bei Zusatz von Elektrolyten entsteht, ist dann ein ungeordneter Haufen von ultramikroskopischen Kristallnadeln, die in ihren Zwischenräumen große Mengen Wasser einschließen.

## II. Die doppeltbrechenden Sole kristallisierter Stoffe.

Der eigentümliche Seidenglanz, den die alten  $V_2O_5$ -Sole beim Rühren zeigen, wird auch bei der Bildung verschiedener kristallinischer Niederschläge beobachtet.

Einige dieser Suspensionen, wie die von  $BaSO_4$ ,  $BaSiF_6$ ,  $SrSO_4$ , Glimmer, Kaolin,  $HgCl$  und  $PbJ_2$  wurden auf Doppelbrechung untersucht. Dabei ergaben die beiden letzten ein positives Resultat.

Der Niederschlag muß aber sehr fein sein und darf sich nicht absetzen, so daß die Suspension einen kolloiden Charakter hat. Man erhält ihn so, wenn er in sehr verdünnter Lösung entsteht und bei Anwesenheit eines Schutzkolloids.

$PbJ_2$  . a. 10 ccm 0,1 norm. Bleiazetat

80 „ 0,05 Proz. Gelatine

10 „ 0,1 norm. Kaliumjodid

wurden gemischt. Es bildete sich eine orange-gelbe Suspension mit schönem Seidenglanz. Sie war zu der Prüfung auf Doppelbrechung zu trübe und wurde deshalb mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt. Jetzt ergab diese Lösung beim Rühren zwischen gekreuzten Nicols deutlich Aufhellung des Felds.

Mikroskopisch zeigten sich anscheinend runde Teilchen von etwa  $1 \mu$  in lebhafter Brown'scher Bewegung. Bei einigen etwas größeren war aber deutlich sichtbar, daß sie nicht kugelförmig, sondern flach waren. Offenbar haben wir hier also die kleinen hexagonalen, wie Perlmutter glänzenden Plättchen von  $PbJ_2$ , die sich sehr schön in größeren Dimensionen aus einer heißen, gelatinefreien Lösung bilden.

b) Bleiazetat und Kaliumjodid wurden in demselben Verhältnis und in derselben Verdünnung wie oben gemischt; statt einer 0,05 prozentigen Gelatinelösung war aber eine 0,3 prozentige zugesetzt. Anfangs bildete sich eine schwache Trübung, die durch schwaches Erwärmen wieder verschwand, so daß die Lösung klar und farblos wurde. Beim Abkühlen wurde die Lösung allmählich stärker grüngelb opaleszierend im auffallenden, braun und klar im durchfallenden Licht. Nach ungefähr einer Stunde war das Maximum der Trübung erreicht. Die Lösung ging unverändert durch das Filter, und auch nach 24 Stunden hatte sich noch keine Spur Niederschlag gesetzt. Erst nach drei Wochen hatte sich etwas Bleijodid auf den Boden ausgeschieden; die obenstehende Lösung hatte aber noch dieselben Eigenschaften wie die sechs Stunden alte Suspension.

Anfänglich war beim Rühren der Lösung kein Seidenglanz wahrnehmbar; aber schon nach einer halben Stunde war dieser sehr deutlich. Zwischen gekreuzten Nicols ergab sie beim Rühren starke Aufhellung. Auch beim Fließen durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt trat Aufhellung ein, wenn die Flußrichtung einen Winkel von  $45^\circ$  mit den Polarisationsebenen der Nicols machte; das Feld blieb aber dunkel, wenn die Flußrichtung parallel einer der Polarisationsrichtungen war. Das  $PbJ_2$ -Sol hat also ganz ähnliche Eigenschaften wie das  $V_2O_5$ -Sol.

Mikroskopisch waren keine separaten Teilchen wahrnehmbar. Im Ultramikroskop zeigten sich aber sehr viele Mikronen in lebhafter Bewegung, von gelber, braunroter oder blauer Farbe. Ihre Lichtintensität variierte sehr stark; bald tauchten sie im Gesichtsfeld unter, bald darauf erschienen sie wieder. Sie machten ganz den Eindruck von sich umpurzelnden Scheibchen.

Indem wir nun wissen, daß die  $PbJ_2$ -Kristalle in Lösungen, die steigende Mengen Gelatine enthalten, immer geringere Dimensionen erreichen, so können wir schließen, daß auch die Ultramikronen in den gelatinereichen

Lösungen wieder  $\text{PbJ}_2$ -Kristalle sind, d. h. kleine Scheibchen eines optisch einachsigen Kristalls, dessen optische Achse senkrecht zur Fläche dieser Scheibchen steht.

Beim Fließen werden sich diese Scheibchen parallel der Flußrichtung stellen. Die optische Achse kommt dann in einer Fläche senkrecht zur Flußrichtung. Es ist klar, daß eine Wassersäule mit diesen derart gerichteten Teilchen optisch aktiv sein muß und zwischen gekreuzten Nicols nur dann das Licht vollkommen ausgelöscht wird, wenn ihre Achse in eine der Polarisationsebenen der Nicols fällt; gerade wie wir das bei dem  $\text{PbJ}_2$ -Sol beobachtet haben.

HgCl-Lösungen, aus NaCl und etwas angesäuertem  $\text{HgNO}_3$  in derjenigen Verdünnung gemischt, daß die Endlösung 0,001 Mol HgCl im Liter enthielt, ergaben eine schöne seidenglänzende Suspension von HgCl-Nadeln von etwa  $10\ \mu$  Länge. Diese Kristalle sind tetragonal und nach Groth<sup>2)</sup> außerordentlich stark doppeltbrechend.

Gelatine behindert das Wachsen dieser Kristalle, macht, daß nur kleinere Kristalle entstehen, und zwar so, daß diese in einer 0,3prozentigen Gelatinelösung (0,01 norm.  $\text{HNO}_3$ ) mikroskopisch nicht mehr sichtbar sind. Es resultiert dann eine Lösung, die im auffallenden Licht milchig blauweiß, im durchfallenden Licht gelbbraun ist. Sie läßt sich unverändert filtrieren und ergibt zwischen gekreuzten Nicols starke Aufhellung des Felds. Auch beim Fließen durch ein rechteckiges Rohr verhält sie sich ganz wie das  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sol oder das  $\text{PbJ}_2$ -Sol.

Das Ultramikroskop ergab langgedehnte Teilchen mit eigentümlichem Flimmern; sie tauchten auf und nieder wie sich umpurzelnde Säulchen. Die scheinbaren Dimensionen dieser Teilchen variierten von 0,25 . 0,5 bis zu 0,25 .  $2\ \mu$ .

Der Habitus dieser Teilchen gleicht vollkommen den kleinen HgCl-Kriställchen, die bei Zusatz von etwas weniger Gelatine und

etwas weniger Säure in noch eben mikroskopisch sichtbaren Dimensionen erhalten werden und auf ähnliche Weise sich umwälzen bei ihrer Brown'schen Bewegung. Indem also die Größe der HgCl-Teilchen nach Belieben variiert werden kann und — reduziert auf ultramikroskopische Dimensionen — das Aussehen und Betragen dieser Teilchen dasselbe bleibt, so muß man wohl annehmen, daß die Ultramikronen gleich wie die größeren Teilchen Kristalle sind.

Die Doppelbrechung des HgCl-Sols wird also herbeigeführt von ultramikroskopischen tetragonalen Nadeln, welche sich beim Fließen der Lösung parallel der Flußrichtung stellen.

#### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß Kontinuität besteht zwischen den kristallinen Suspensionen von  $\text{PbJ}_2$  und HgCl und den kolloiden Lösungen dieser Salze, welche bei Zusatz eines Schutzkolloids unter bestimmten Verhältnissen entstehen und die sich beim Rühren und Fließen als doppeltbrechend erweisen.

Vanadiumpentoxyd kann unter bestimmten Bedingungen aus wässriger Lösung in Form kleiner mikroskopischer Nadeln erhalten werden. Die  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Ultramikronen haben ähnliches Aussehen wie diese Nadeln und zeigen das Wachstum von Kristallen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß auch die  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Ultramikronen Kristalle sind.

Das frische  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sol ist nicht doppeltbrechend. Diese Eigenschaft entsteht erst nach einiger Zeit und gleichzeitig mit dem Entstehen der nadelförmigen Ultramikronen.

Die Anisotropie der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -,  $\text{PbJ}_2$ - und HgCl-Sole muß deshalb zurückgeführt werden auf die kristallinische Beschaffenheit ihrer Ultramikronen.

Delft.

Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule.

<sup>2)</sup> Groth, Chemische Kristallographie I, 215.

## Ueber den kolloiden Zustand der radioaktiven Stoffe.<sup>1)</sup>

Von Hilary Lachs.

(Eingegangen am 30. September 1917.)

(Aus dem Radiologischen Laboratorium der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften.)

### I. Einleitung.

Bisher besitzen wir keine Theorie der Kolloide, welche im gleichen Maße die Beding-

<sup>1)</sup> Vorgelegt der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften am 1. Dezember 1916.

ungen der Entstehung, der Beständigkeit, wie auch der Koagulation aufklären würde. Die einzelnen Theorien sind in dieser Hinsicht nur imstande, eine einzige Kategorie der dem kolloiden Zustand eigenen Erscheinungen zu er-



fassen. Alle Theorien jedoch ohne Rücksicht auf den Unterschied ihres Charakters beruhen wesentlich darauf, daß die kolloide Substanz sich mit ihrem Lösungsmittel in einem chemischen Gleichgewicht befindet<sup>2)</sup>, daß das Lösungsmittel mit dem Kolloide gesättigt ist. Die wenigen Anhänger der „Lösungstheorie“ nehmen mit Th. Graham an, daß die kolloiden Teilchen Agglomerate von einer beträchtlichen Anzahl der Kristalloidmolekeln bilden, daß Sole ebenso wie Lösungen einphasige Gebilde darstellen und daß das Wesen des Verhältnisses der dispersen Phase zum Lösungsmittel in beiden Gebilden dasselbe ist — und der Unterschied nur quantitativ. Alle „Suspensionstheorien“ dagegen können darauf zurückgeführt werden, daß die dispersen Teilchen keine Agglomerate von Molekeln sind, wie Th. Graham behauptet, sondern einfach Teilchen von kleinen Dimensionen; das Kolloidgebilde ist also mehrphasig und die disperse Phase der Kolloide ist, ähnlich wie in Suspensionen überhaupt, nur ganz lose mit dem Lösungsmittel gebunden. Abgesehen davon, wie wir uns das Verhältnis der dispersen Phase zu dem Lösungsmittel vorstellen, müssen wir von physikalisch-chemischem Standpunkte aus annehmen, daß jedes Sol außer den kolloiden Teilchen einige, wenn auch sehr wenige, Molekularteilchen, welche wirklich aufgelöst sind, enthält.

P. P. v. Weimarn, der besonders die Entstehungs- und Beständigkeitsbedingungen der Kolloide untersucht hatte, spricht sich darüber folgendermaßen aus<sup>3)</sup>: „Die hauptsächlichste und unbedingt notwendige Bedingung für die Darstellung beständiger feiner Suspensionen ist die äußerst geringe lösende Fähigkeit desjenigen Mediums, in dem die Darstellung des Körpers, dessen Suspension man zu erhalten wünscht, vor sich geht.“ Und diese Ansicht liegt nicht nur den chemischen, sondern auch den physikalischen Theorien der Kolloide zugrunde. Die Beständigkeitsbedingungen der Sole untersuchte v. Weimarn sogar quantitativ. Bariumsulfat z. B., welches im Wasser bei Zimmertemperatur im Verhältnis  $2 \cdot 10^{-4}$  Proz. löslich ist, bildet nur vorübergehend kolloide Lösungen;

Silberchlorid dagegen, dessen Löslichkeit  $1 \cdot 10^{-4}$  Proz. beträgt, tritt als Kolloid schon leichter auf, und erst Silberbromid mit der Löslichkeit  $1 \cdot 10^{-5}$  Proz. oder Silberjodid mit der Löslichkeit  $1 \cdot 10^{-7}$  Proz. geben beständige Kolloide. v. Weimarn hatte auch die Tatsache theoretisch begründet, daß unter Anwendung der Methode der chemischen Kondensation die betreffenden Stoffe nur in sehr konzentrierten oder verdünnten Lösungen im kolloiden Zustand auftreten und er schreibt im Zusammenhang damit<sup>4)</sup>: „Was aber die Unmöglichkeit anbetrifft, ein Sol bei geringer Konzentration der Lösungen zu erhalten, so leuchtet das von selbst ein, wenn man bedenkt, daß jeder Körper, wenn auch minimal, löslich ist. Es ist klar, daß wir, falls die Konzentration der reagierenden Lösungen so gering ist, daß bei der Reaktion die Löslichkeitsgrenze des untersuchten Stoffes nicht oder nur wenig überschritten wird, kein Sol erhalten werden, sondern wahre, ungesättigte oder übersättigte Lösungen dieses Stoffes.“

Nun wurden ungemein interessante Erscheinungen beobachtet, welche diesem bisher allen Theorien des kolloiden Zustands gemeinsamen Grundsatz gleichsam widersprechen. Und zwar ergibt sich aus den Versuchen Paneth's<sup>5)</sup>, daß radioaktive Stoffe, wie Polonium, Radium E, ebenso in neutralen wie ammoniakalen Lösungen und Thorium B und Radium D nur in ammoniakalen Lösungen in sehr geringem Maße diffundieren und dialysieren — daß überdies Polonium und Thorium B die Ladung unter dem Einfluß der Wasserstoff- und Hydroxylionen verändern, daß sie nämlich in sauren Lösungen fast ausschließlich in der Richtung nach der Kathode, und in den ammoniakalen fast ausschließlich nach der Anode hin wandern, was annehmen läßt, daß diese Substanzen trotz der großen Verdünnung — beinahe eine Million mal verdünnter als die voraussichtliche Konzentration bei dem Sättigungszustand — sich im Wasser im kolloiden Zustand befinden. Erscheinungen von Koagulation unter dem Einfluß von Elektrolyten und Kolloiden, und vor allem die den kolloiden Zustand am deutlichsten charakterisierenden Erscheinungen der Kataphorese konnte T. Godlewski<sup>6)</sup> mit großer

<sup>4)</sup> P. P. v. Weimarn, *ibid.* 49.

<sup>5)</sup> Fr. Paneth, *Koll.-Zeitschr.* 13, 1 und 297 (1913).

<sup>6)</sup> T. Godlewski, *Bull. intern. de l'Acad. des scienc. de Cracovie* 1913 u. 1914; *Le Radium* 10, 250 (1913).

<sup>2)</sup> Eine Ausnahme in dieser Hinsicht bildet nur die chemische Theorie von J. Duclaux, die auch, wie E. Jordis bemerkt, viel Widersprechendes enthält. J. Duclaux, *Thèse* (Paris); E. Jordis, *Compt. rend.* 136, 680 u. 1448 (1903); 137, 122 (1903); *Bull. Soc. Chim. Paris* 31, 573 (1904); siehe auch L. Cassuto, *Der kolloide Zustand der Materie* (Dresden 1914), 193.

<sup>3)</sup> P. P. v. Weimarn, *Zur Lehre von den Zuständen der Materie I* (Dresden 1914), 48.

Genauigkeit am Radium A, Radium B und Radium C beobachten, deren Konzentrationen in wässriger Lösung noch mehr von der Konzentration bei dem Sättigungszustand entfernt sind, als diejenigen der obengenannten Substanzen, — soweit man aus der Löslichkeit ihrer gewöhnlichen Isotope, ev. aus derjenigen der ihnen verwandten Elemente urteilen kann. In wässrigen Lösungen verhält sich nach Godlewski das Radium A als negatives Kolloid, das Radium B als positives, und das Radium C teilweise als positives, teilweise als negatives. Die Veränderung der Ladung unter der Einwirkung verschiedener Ionen tritt hier mit einer seltenen Deutlichkeit auf. Aus der Tatsache jedoch, daß Radium und Thorium X, Elemente aus der Gruppe der Erdalkalien, unter denselben Bedingungen sich normal wie Kristalloide verhalten, zieht Paneth den folgenden Schluß<sup>7)</sup>: „Es besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen der OH-Ionenkonzentration, die bei den einzelnen Elementen zur Fällung der Hydroxyde genügt, und ihrer Fähigkeit, kolloide Lösungen zu geben; trotzdem kann man schwer annehmen, daß z. B. bei den Versuchen mit ThB einfach festes ThB-Hydroxyd gefällt wurde, das in feinsten Verteilung suspendiert blieb und dadurch die kolloide Lösung bildete, denn die Konzentration ist, wie eine Ueberschlagsrechnung zeigt, viel zu gering, als daß Sättigung hätte erreicht werden können.“

Diese Tatsachen stellen uns vor ein neues kolloidchemisches Problem, welches eine theoretische Begründung oder wenigstens eine Vertiefung durch weitere Experimente erheischt.

Es ist zweifellos, daß die von Paneth und Godlewski beobachteten Erscheinungen der Radioaktivität der genannten Substanzen nicht zugeschrieben werden können, da die radioaktiven Elemente weder vor der Zersetzung noch nach derselben sich von den gewöhnlichen Elementen unterscheiden.

R. Zsigmondy<sup>8)</sup> äußerte die Ansicht, daß infolge der Löslichkeit des Glases radioaktive Elemente von den kolloiden Glasteilchen adsorbiert werden und demnach mittelbar die ganze Erscheinung verursachen. Die kürzlich von W. Kangro<sup>9)</sup> vorgenommenen Beobachtungen in Verbindung mit den früheren Versuchen W. Spring's<sup>10)</sup>, welche die Unmöglichkeit der Er-

haltung optisch einheitlicher Flüssigkeiten erweisen, verleiten zur Annahme der Ansicht Zsigmondy's besonders dann, wenn man bedenkt, daß die Menge der Verunreinigungen im besten Falle die Menge der in der Lösung befindlichen radioaktiven Substanz hundert- oder tausendmal übersteigt. Aber dann ist man unbedingt gezwungen, im Sinne der Arbeiten von Fr. Paneth<sup>11)</sup>, K. Fajans mit P. Beer<sup>12)</sup> und K. Fajans mit F. Richter<sup>13)</sup> zu der Ansicht Zsigmondy's hinzuzufügen, daß das betreffende radioaktive Element um so leichter adsorbiert wird, je geringer unter gegebenen Bedingungen die Löslichkeit seines Hydroxyds ist. Das am sorgfältigsten gereinigte, und zwar durch Destillation mit einem Platinkühler erhaltene Wasser enthält nicht weniger als 0,5 mg fester Substanz pro Liter. Wenn diese Substanz im Wasser kolloid gelöst wäre und radioaktive Körper adsorbieren würde, so würde bei der Kataphorese die ganze Aktivität an einer Elektrode konzentriert werden, wenn wir annehmen, daß die Verunreinigungen nur aus Teilchen mit gleichnamiger Ladung bestehen. Indessen, wie die Experimente Godlewski's erweisen, sammelt sich der radioaktive Niederschlag teilweise an der Anode und teilweise an der Kathode, er besteht also aus Teilchen von verschiedener Ladung. Erst dann, wenn zu einer Lösung der Produkte der Radiumemanation ein negatives Kolloid (Arsentrisulfid, Platin) oder ein positives Kolloid (Eisenhydroxyd) zugesetzt wird, konzentriert sich die ganze Aktivität an der Anode oder an der Kathode.

Diese Tatsachen erweisen, daß die Hypothese von den kolloiden Verunreinigungen zum Verständnis der Entstehung von radioaktiven Kolloiden nicht ausreicht. Bedenken wir also, wie eine radioaktive Materie im Zustand einer sehr großen Verdünnung sich in einem reinen Lösungsmittel verhalten kann. RaE und RaC haben praktisch dieselben Eigenschaften wie Wismut, und RaB und RaD unterscheiden sich praktisch nicht in chemischer Beziehung von Blei. Es ist aber bekannt<sup>14)</sup>, daß die Löslichkeit von Blei wie Wismut in bedeutendem Grade von der Gegenwart verschiedener Substanzen abhängig ist. So u. a. löst sich Blei in mit Sauerstoff gesättigtem Wasser im Verhältnis bis 140 mg

<sup>11)</sup> Fr. Paneth, loc. cit.

<sup>12)</sup> K. Fajans u. P. Beer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46**, 3486 (1913).

<sup>13)</sup> K. Fajans u. F. Richter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **48**, 700 (1915).

<sup>14)</sup> Vgl. R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie **3**, 2 (1909).

<sup>7)</sup> Fr. Paneth, Koll.-Zeitschr. **13**, 302 (1913).

<sup>8)</sup> R. Zsigmondy, Koll.-Zeitschr. **13**, 304 (1913).

<sup>9)</sup> W. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 257 (1914).

<sup>10)</sup> W. Spring, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **18**, 153, 231 (1899).



pro Liter; in von Sauerstoff freiem Wasser nur bis 100 mg pro Liter; in Gegenwart von Kohlensäure kaum gegen 10 mg pro Liter. Ebenfalls verändern neutrale Salze die Löslichkeit von Blei. Strontiumnitrat scheidet Bleinitrat vollständig aus der Lösung. Ähnlich verhält sich Wismut Wasser gegenüber; wenn es kalt mit Salzsäure behandelt wird, löst es sich nur in Gegenwart der Luft, und die Menge des gelösten Metalls ist von der Menge Sauerstoff abhängig; die Löslichkeit des metallischen Wismuts in Salpetersäure soll von der Gegenwart von  $N_2O_3$  abhängig sein usw. Die Erscheinung der Isotopie gestattet uns anzunehmen, daß die einzelnen isotopen Elemente sich so verhalten wie die Hauptglieder der Plejade, welcher sie angehören.

Es muß aber hier noch auf einen anderen Umstand die Aufmerksamkeit gelenkt werden. Es ist allgemein bekannt<sup>15)</sup>, wie oft die Löslichkeit vieler Körper schon unter dem Einfluß verschiedener Zusätze sich verändert. Denken wir uns also den äußersten Fall nach dieser Richtung hin. In einem reinen Lösungsmittel wird eine gewisse Menge der gegebenen Substanz A gelöst. Wie es theoretisch leicht vor auszusehen ist, löst sich eine andere Menge derselben Substanz A in demselben Lösungsmittel, wenn dieses schon von vornherein eine unter diesen Bedingungen chemisch passive und quantitativ viele tausende Mal die Substanz A übersteigende Menge Substanz B enthält. In solch einer Lage befindet sich eben Ra A, Ra B und Ra C, wenn infolge der Zersetzung der Radiumemanation dieselben plötzlich mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, welches im gelösten Zustand unvermeidlich diejenigen Substanzen enthält, welche mit dem Lösungsmittel im Kontakt waren und deren Gegenwart mit der chemischen Natur und der Darstellungsmethode des Lösungsmittels selbst verknüpft ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß diese Verunreinigungen die ohnedies schon geringe Löslichkeit der genannten radioaktiven Elemente noch verringern und daß die Ionen derselben die entstehende Suspension stabilisieren.

Von diesem Standpunkte aus, welcher durch die Natur der beobachteten Substanzen selbst begründet wird, entstehen radioaktive Kolloide unter den von jeder Kolloidtheorie vorgesehenen Bedingungen, und zwar wenn das Löslichkeitsprodukt der be-

treffenden Substanz unter den gegebenen Bedingungen überschritten wird. Und sogar derjenige Faktor, welcher — den Untersuchungen besonders Jordis'<sup>16)</sup>, Lottermoser's<sup>17)</sup>, Duclaux'<sup>18)</sup> und anderer gemäß — als unentbehrlich für die Beständigkeit des Kolloids erscheint, nämlich die Gegenwart von Ionen, die als ein konstitutiver Bestandteil des Kolloids auftreten, ist hier, wie wir gesehen haben, durch diese Bedingungen gegeben.

Der Lösungsprozeß beruht vor allem auf Hydratisierung, oder, allgemein gesprochen, auf Solvatisierung. Im allgemeinen kann ein und derselbe Körper je nach Umständen mit verschiedenen Mengen des Lösungsmittels verbunden werden — in verschiedenen Graden der Solvatisierung mit dem Lösungsmittel im Gleichgewicht sein; die Kristallisation ein und desselben Salzes mit verschiedenen Mengen des Lösungsmittels und manchmal ohne Lösungsmittel, liefert dafür einen Beweis. Ein Metallatom verbindet sich z. B. je nach Umständen sogar mit 100 oder mehr Teilchen Wasser. Der Hydratisierungsprozeß ist offenbar eine chemische Erscheinung. Aber in derjenigen Verteilung, in welcher Ra A, Ra B und Ra C auftreten, kommen unzweifelhaft auch mit im ganzen Umfang elektrische Erscheinungen zum Vorschein, von welchen W. Ostwald<sup>19)</sup> schreibt: „Nach allem, was wir wissen, bestehen elektrische Potentiale überall dort, wo zwei verschiedene Stoffe aneinander grenzen.“ Und da elektrische Wirkungen der Kondensation stets günstig sind, so tritt auch hier, wo diese Wirkungen so stark sind, außer der Hydratisierung, welche in diesem Falle wahrscheinlich viel stärker ist als in konzentrierten Lösungen, auch eine Kondensation der hydrierten Teilchen ein. Wenn man überdies bedenkt, daß schon ein Konglomerat von 1000 Molekülen ein Kolloidteilchen von  $10^{-5}$  —  $10^{-7}$  cm der Größe nach gibt, so kann man die Eigenheiten des Verhaltens der genannten Substanzen im Wasser begreifen.

Versuchen wir jetzt unsere allgemeinen Betrachtungen auf organische Lösungen anzuwenden. Die Untersuchung der Erscheinungen an radioaktiven Kolloiden in den genannten Lösungsmitteln ist aus mehreren Gründen be-

<sup>16)</sup> E. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 511 (1904).

<sup>17)</sup> A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. 72, 39 (1905).

<sup>18)</sup> J. Duclaux, Journ. de chim. phys. 5, 29 (1907).

<sup>19)</sup> W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2 [1], 553 (1903).

<sup>15)</sup> Vgl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussungen (1909).

sonders interessant. Vor allem aber deshalb, weil diese Lösungsmittel verhältnismäßig leichter als Wasser im reinen Zustande zu erhalten sind. In diesem Falle ist es also leicht, die Annahme Zsigmondy's einer Kontrolle zu unterziehen, daß nämlich kolloide Verunreinigungen die Grundlage schaffen, auf welcher radioaktive Körper uns als Kolloide erscheinen. Was die Bedingungen der Entstehung von Körpern im kolloiden Zustand anbelangt, so bieten sich unter Anwendung von organischen Lösungsmitteln mannigfaltige interessante Möglichkeiten. Blei und Wismut lösen sich in sehr geringem Maße in neutralen organischen Lösungsmitteln; genaue diesbezügliche Daten fehlen jedoch. Was die Löslichkeit von Ra A, Ra B und Ra C in organischen Lösungsmitteln anbelangt, so bieten uns einige Hinweise dafür die Untersuchungen von E. Ramstedt<sup>20)</sup>, in welchen die Verfasserin festgestellt hat, daß Ra B und Ra C auf einer Metall- oder Glasplatte gesammelt, in ein organisches Lösungsmittel nur in ganz geringem Maße übergeht, während sich Ra A unter gleichen Bedingungen ganz anders verhält. Im allgemeinen läßt es sich also voraussagen, daß, wenn es sich allein um den Löslichkeitsfaktor handelt, solche Medien wie Alkohol, Aether, Benzol usw. zu der Entstehung des Kolloids Ra A, und besonders Ra B und Ra C beitragen. Wir wissen aber sonst, daß eine gewisse Beständigkeit des Kolloids mit der Gegenwart der Ionen eng verknüpft ist. Es ist zwar fast unmöglich, ein von Ionen freies Lösungsmittel zu erhalten, doch sind dieselben in organischen Lösungsmitteln in einer unvergleichlich geringeren Menge vorhanden als in Wasser. Nach derselben Richtung hin wirkt auch der im Vergleich zu Wasser kleine Wert der Dielektrizitätskonstante, da er für Wasser 80 beträgt, für Alkohol 26, für Aether 4, für Benzol 2,3. So sind auch die kolloiden Lösungen in organischen Lösungsmitteln weniger beständig, z. B. ist das Silbersol in dem am sorgfältigsten gereinigten Aether sogar bei  $-80^{\circ}$  ganz unbeständig; Sole von anderen Metallen, edlen wie unedlen, verhalten sich ebenso<sup>21)</sup>. Dasselbe läßt sich auf die genannten radioaktiven Substanzen anwenden, welche eine Neigung zur Koagulation, also stetigen Wechsel des Dispersitätsgrades der dispersen Phase aufweisen sollten. Am wahrscheinlichsten wird die Ko-

agulation nicht besonders weit fortschreiten — wieder in Anbetracht der großen Verdünnung; sie wird höchstens zur Entstehung der kolloiden Teilchen von verschiedenen Graden der kolloiden Dispersität führen. Es sollten jedoch zweifellos in der Lösung außer den kolloiden Teilchen ebenfalls Teilchen im Ionenzustand sich vorfinden. Wegen der geringen Menge der fremden Ionen in den beobachteten Lösungsmitteln nämlich, wird die Entstehung von radioaktiven Ionen erheblich erleichtert werden. Alles das macht sehr wahrscheinlich, daß die Organosole Ra A, Ra B und Ra C ausgesprochene Polydispersoide sind, d. h. disperse Gebilde, welche Teilchen von verschiedenem Dispersitätsgrade enthalten.

Zweck vorliegender Arbeit war, die obigen Schlüsse zu kontrollieren.

## II. Methode der Untersuchung.

Theoretisch gehören Kolloide ebenso wie Suspensionen und molekulare Lösungen zu dispersen Gebilden; sie unterscheiden sich bloß durch den Dispersitätsgrad, welcher für die am meisten typischen Fälle  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mm beträgt. Spezielle Untersuchungen von S. E. Linder und H. Picton<sup>22)</sup>, in den letzten Jahren besonders von The Svedberg<sup>23)</sup> und dessen Schülern, wie auch von Wo. Ostwald<sup>24)</sup> ausgeführt, haben erwiesen, daß eine Reihe von Eigenschaften, wie Brown'sche Bewegung, Diffusion, weiter auch Dialyse, Trübung, Filtrierbarkeit sich stetig in Abhängigkeit von dem Dispersitätsgrad verändern. Diese Stetigkeit der Veränderung, auf welche theoretisch unabhängig voneinander Wo. Ostwald<sup>25)</sup> und The Svedberg<sup>26)</sup> hingewiesen haben, bildet die Begründung für die heutige Definition der Kolloide. Neben diesen Untersuchungen trat jedoch das bisherige praktische Kriterium für den Kolloidzustand der Materie zurück, welcher bis vor kurzem sich vor allem in dem geringen Wert des Diffusionskoeffizienten und in der ungemein schwachen Dialyse äußerte. Die Stetigkeit, mit der z. B. die Diffusionseigenschaften in Abhängigkeit von

<sup>22)</sup> S. E. Linder und H. Picton, Journ. of the chem. Soc. 61, 114, 137, 148 (1892); 67, 63 (1895); 71, 568 (1897); 87, 1906 (1905).

<sup>23)</sup> The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 105 (1909); Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912).

<sup>24)</sup> Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden u. Leipzig 1915).

<sup>25)</sup> Wo. Ostwald, Koll. Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

<sup>26)</sup> The Svedberg, loc. cit.

<sup>20)</sup> E. Ramstedt, Le Radium 10, 159 (1913).

<sup>21)</sup> Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 372.



den Dispersitätsgrad sich verändern, welche experimentell in einigen Fällen erwiesen worden ist und welche mittelbar den Ausdruck der osmotischen Theorie von A. Einstein und von M. v. Smoluchowski bildet, verwischt die bis vor kurzem so feststehende Verschiedenheitsgrenze zwischen den Kolloidgebilden und den Gebilden von der molekularen Dispersität.

Praktisch kann die Diffusionsgröße kein exaktes Kriterium für den kolloiden Zustand bilden. Einerseits diffundieren, wie wir wissen, Suspensionen ungemein langsam, und andererseits sind viele Fälle bekannt, wo sogar „wirklich gelöste“ Körper einen sehr geringen Diffusionskoeffizienten haben. Dialyse, als eine von der Porengröße des Dialysators abhängige Eigenschaft, kann ebensowenig zum Ausgangspunkt für eine genauere Charakteristik des Dispersitätsgrades eines gegebenen Gebildes gewählt werden.

Aber ebensowenig kann die optische Heterogenität ein allgemeines Kriterium für den Kolloidzustand der Materie bilden. Suspensoide lassen sich zwar im allgemeinen auf diesem Wege differenzieren. Jedoch bewirkt der hohe Grad der Hydratisierung ev. der Solvatisierung der dispersen Phase der Emulsoide, daß ihr Brechungskoeffizient praktisch derselbe ist wie derjenige des Mediums: Emulsionskolloide sind also aus diesem Grunde, ähnlich den wahren Lösungen, optisch leer.

Zwar erweisen manche physikalisch-chemische Eigenschaften im Kolloidzustand gewisse Maxima<sup>27)</sup> ihrer Werte, wie Farbenintensität, Opalisierung, katalytische Einwirkungen und einige rein chemische Eigenschaften, jedoch sind dieselben nicht genug allgemein und von der Natur der Materie zu sehr abhängig, als daß sie zu einer allgemeinen Grundlage für die Charakteristik des Dispersitätsgrades der beliebigen Materie dienen könnten.

Eine der allgemeinsten Eigenschaften der Kolloide bildet die Koagulation — eine den kolloiden Gebilden wesentlich eigene Erscheinung. Dieser Prozeß tritt jedoch häufig so langsam ein und er äußert sich, besonders in den Anfangsstadien, in einem so schwachen Grade, daß es vornehmlich der feinsten Methoden der mikroskopischen Analyse bedarf, um ihn überhaupt aufdecken zu können.

In dieser Hinsicht ist eine andere nicht minder charakteristische Eigenschaft der Kol-

loide, nämlich das Verhalten derselben im elektrischen Feld, ein geeignetes Kriterium zur Beurteilung des Zustandes der Materie. Sowohl die Größe wie der Ladungssinn der Ionen, d. h. der dem Gesetz Faraday's unterworfenen Teilchen, wonach gleiche Elektrizitätsmengen mit äquivalenten Materiemengen wandern, hängen ausschließlich von der chemischen Natur der gegebenen Substanz ab und nicht von dem Lösungsmittel. Die Größe und der Ladungssinn der Kolloidteilchen dagegen, welche, soweit man bisher urteilen kann, dem Faraday'schen Gesetz nicht unterworfen sind, bilden nicht nur eine Funktion der chemischen Natur des Teilchens, sondern sie hängen in hohem Grade von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Mediums ab. Ionen wandern also im elektrischen Feld unabhängig von dem Medium stets in ein und derselben Richtung; Kolloidteilchen dagegen in verschiedener Richtung, je nach der Natur des Mediums, und sogar in demselben Medium ist die Wanderungsrichtung durch die Gegenwart dieser oder anderer Salze bedingt. Diese elektrokinetische Eigenschaft der Ionen, welche Elektrophorese genannt wird, ist experimentell am leichtesten zugänglich, und sie ist noch immer das beste Erkennungsmittel für den kolloiden Zustand der Materie, weil sie kolloide Teilchen mit veränderlichem Wert des Ladungszeichens von den Ionen, d. h. Teilchen von bestimmtem Ladungszeichen, im allgemeinen deutlich unterscheiden läßt.

Diese Methode, die sich zweckmäßig in den Versuchen T. Godlewski's zeigte, habe ich angewendet, um die Natur der Teilchen RaA, RaB und RaC in verschiedenen organischen Lösungsmitteln kennen zu lernen.

Ich verfügte über eine Batterie, welcher ich nach Bedürfnis Ströme bis 1760 Volt entnehmen konnte. Zu den Versuchen wurde ein Gefäß von etwa 7 ccm Inhalt benutzt, in welches Platinelektroden getaucht wurden; nachdem eine bestimmte Spannung angelegt worden war, wurde die Lösung in das Gefäß eingegossen und nach Ablauf einer genau gemessenen Zeit, in der Regel nach 30 bis 40 Sekunden, wurde der Strom ausgeschaltet, die Elektroden leicht mit Filtrierpapier getrocknet und, um die Emanation zu beseitigen, für 30 Sekunden auf eine Metallplatte bei 200° gelegt. Darauf wurde mit einem Wilson'schen Elektroskop die Aktivität der Elektroden wechselweise wiederholt gemessen. — Die besten Dienste bei diesen Versuchen

<sup>27)</sup> Wo. Ostwald, loc. cit.

leistete ein massives, plattes, viereckiges Gefäß (Fig. 1), vom inneren Umfang  $2 \times 1 \times 3,4$  cm. Dieses Gefäß wurde mit einer genau angepaßten Ebonitplatte gedeckt, in deren Mitte sich eine Oeffnung zum Eingießen der Flüssigkeit befand. An diesem Deckel dienten zwei Schrauben a und b zur Verbindung mit der Batterie und zwei andere, c und d, welche mit a und b verbunden waren, dienten zur Befestigung der

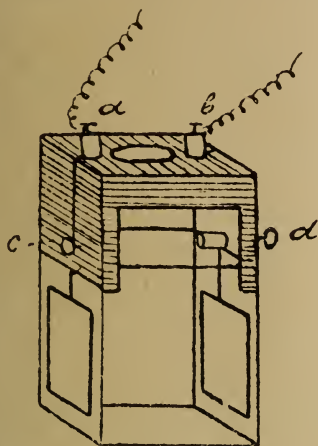


Fig. 1

Elektrodendrähte. Die Platinelektroden von der Größe  $1,85 \times 1,21$  cm befanden sich auf einer Entfernung von ca. 1 cm voneinander; jede von denselben berührte also mit einer Seite fast gänzlich die Wand des Gefäßes. Der Deckel diente, wie ersichtlich, vor allem als Stativ, um die elektrische Verbindung zu erleichtern.

Die Analyse von Produkten, welche sich an den Elektroden niederschlugen, bzw. der Desaktivationskurven wurde vermittelt der von L. Wertenstein<sup>28)</sup> angegebenen vereinfachten Methode vorgenommen.

### III. Elektrische Eigenschaften von RaA, RaB und RaC in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt. Ich gebrauchte Wasser, welches unter Anwendung eines Platinkühlers destilliert wurde. Alkohol, Aether und Benzol „pro analysi“, von der Firma Kahlbaum bezogen, wurden von neuem destilliert und wiederholt filtriert, wobei der Alkohol vor der Destillation im Laufe von einigen Wochen in Berührung mit Kalziumoxyd sich befand; er war also beinahe 99prozentig. Unzweifelhaft wäre es interessant, die betref-

fenden Untersuchungen im absoluten, nach der bekannten Methode L. Winkler's dargestellten Alkohol vorzunehmen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß gewisse interessante kinetische Erscheinungen, welche unter diesen Bedingungen bei geringen, aber genau bestimmten Wassermengen von H. Goldschmidt und E. Sunde<sup>29)</sup>, W. Fraenkel<sup>30)</sup>, W. S. Millar<sup>31)</sup>, H. Braune<sup>32)</sup> u. a. beobachtet wurden, auch hier entsprechenden elektrokinetischen Ausdruck finden würden. Das würde jedoch einen komplizierten Apparat beanspruchen, der es erlauben würde, den ganzen Versuch in einer von Wasserdämpfen und Staub freien Alkoholatmosphäre vorzunehmen. Mühe würden wir nicht gespart haben, wenn nicht ein anderer Umstand in Betracht käme. Die Versuche mit dem Niederschlagen der radioaktiven Körper unter der Wirkung des elektrischen Stroms lassen sich nämlich nicht leicht reproduzieren. Man muß sehr exakt dieselben Bedingungen einhalten, auf eine möglichst gleiche Art und Weise dieselben Manipulationen vornehmen, damit die Gleichheit der Versuchsergebnisse mindestens nicht mehr als bis 5 Proz. differiere. Diese Tatsache bewirkt, daß es sehr schwer wäre, die im Alkohol mit geringen, bestimmten Wassermengen vorgenommenen Versuche zu interpretieren; es wäre schwer zu beurteilen, was der Veränderung der Wassermengen und was der Zufälligkeit der Bedingungen zuzuschreiben ist. Es ergibt sich daraus weiter, daß, obwohl laut den obigen Bemerkungen für die von uns beobachteten Erscheinungen die Anstellung von Versuchen in optisch leeren, vermittelt der Methode Kangro's<sup>33)</sup> und der Ultrafiltration gereinigten Lösungsmitteln von Wichtigkeit wäre, jedoch in Anbetracht der Reproduktionsschwierigkeiten solche Versuche kaum einen Zweck haben. In diesem Bereich der Reinheit der Materie sind die physikalisch-chemischen Erscheinungen auf minimale, nicht festzustellende Beimischungen fremder Körper ungleichmäßig empfindlich, und doch ist die Gegenwart solcher Körper unvermeidlich.

Emanationslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden folgendermaßen dargestellt: Eine Flasche von 150 ccm mit einem Kork,

<sup>29)</sup> H. Goldschmidt und E. Sunde, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 711 (1906).

<sup>30)</sup> W. Fraenkel, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 202 (1907).

<sup>31)</sup> W. S. Millar, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 129 (1913).

<sup>32)</sup> H. Braune, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 170 (1913).

<sup>33)</sup> W. Kangro, loc. cit.

<sup>28)</sup> L. Wertenstein, SB. d. Warschauer Ges. d. Wissenschaften 8, 473 (1915).



durch welchen zwei mit Hähnen versehene Röhren durchgeführt waren, wurde luftleer gemacht und darauf wurde eine der Röhren für einige Augenblicke mit einem die Radiumlösung enthaltenden Gefäß verbunden; darauf wurde das zugeschmolzene ganz dünne in das Lösungsmittel getauchte Ende der zweiten Röhre abgebrochen; auf diese Weise drang das Lösungsmittel durch das Röhrchen in die Flasche ein. Dadurch wurde die unerwünschte Berührung der Lösung mit den Quecksilberschlüssen vermieden, wie ich überhaupt bemüht war, die Anzahl der verschiedenen Flächen, mit denen das destillierte Lösungsmittel in Berührung kam, möglichst einzuschränken.

Die Konzentration der Radiumemanation und also auch deren Zersetzungsprodukte betrug in den untersuchten Lösungen ungefähr  $10^{-11}$  Mol/Lit.

Solche Lösungen wurden der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen. Auf Grund einer sehr großen Anzahl von Versuchen konnten wir folgende Tatsachen feststellen.

Im Wasser setzt sich RaA an der Anode, RaB an der Kathode und RaC in geringer Menge ebenfalls an der Anode nieder.

Im Aethyläther setzt sich RaA an der Anode nieder, und RaB und RaC an der Kathode in Mengen, welche dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechen. Dieselbe Erscheinung tritt im Malonsäureäthylester ein.

Im Aethylalkohol finden wir umgekehrt RaA an der Kathode und RaB und RaC an der Anode in Mengen, welche dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechen.

Im Benzol tritt dagegen RaA in beträchtlicher Menge an keiner der beiden Elektroden auf; verhältnismäßig viel RaB und RaC sammelt sich an der Kathode in Mengen, welche dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechen. Ungefähr dasselbe, obwohl nicht sehr deutlich, läßt sich bei Anwendung von Terpentinöl beobachten.

Jedoch in keinem von den genannten Fällen haben wir mit einer ausgesprochenen Eigenheit zu tun. Es handelt sich darum, daß im gegebenen Lösungsmittel Teilchen der nämlichen Substanz gleichzeitig an beiden Elektroden auftreten. So kommt im Wasser z. B. ein geringer Teil RaB auch an der Kathode zum Vorschein. Im Aether und im Malonsäureäthylester haben wir die Gegenwart von geringen Mengen RaB und RaC ebenfalls an der Anode festgestellt, und im Alkohol treten diese Produkte auch an der Kathode auf. Ähnlich

sammelt sich im Benzol RaB und RaC nicht nur an der Kathode, sondern auch, obwohl in viel geringeren Mengen, an der Anode; im Benzol setzt sich überdies RaA in minimalen Mengen an der Anode nieder.

Es ergibt sich daraus, daß im Wasser RaA negative Ladung führt, RaB positive, und was RaC anbelangt, so ist ein Teil positiv und ein anderer negativ geladen. Ähnlich im Aether und im Malonsäureäthylester haben die Teilchen RaA negative Ladung, während RaB bzw. RaC teilweise positiv und teilweise negativ geladen sind. Im Alkohol dagegen ist RaA positiv geladen, während RaB und RaC teilweise positiv und teilweise negativ geladen sind. Im Benzol scheint die überwiegende Mehrheit der Teilchen RaA überhaupt nicht geladen zu sein, nur ein geringer Teil ist negativ geladen; RaB und RaC treten hier vornehmlich mit positiver Ladung auf, doch führt eine Anzahl der Teilchen jedes von diesen Körpern negative Ladung.

Jede der genannten radioaktiven Substanzen kann also im gegebenen Lösungsmittel Teilchen von entgegengesetzter Ladung aufweisen.

Ein Spannungsunterschied von 4—1760 Volt ist nicht von erheblichem Einfluß weder auf die Natur der an der Elektrode abgesetzten Substanz, noch, wie es scheint, auf die Menge derselben. Unabhängig von der Spannung ist anfänglich die Kathode im Wasser, Aether, Malonsäureäthylester und Benzol aktiver als die Anode. Doch ist beim Durchgang des Stroms durch Alkohol eine interessante Erscheinung zu beobachten: bei niederen Spannungen ist die Anode aktiver, bei höheren die Kathode.

Durch Blutkohle (Merck), Quarz, Eisenoxyd und andere Adsorbenten wird im Aether am meisten RaB adsorbiert, in geringerem Grade RaC und am wenigsten RaA. Verschiedene Metallplatten von gleicher Oberfläche (Aluminium, Zink, Eisen, Nickel, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platin) adsorbieren im Gegenteil am meisten RaA und am wenigsten RaC. Interessant ist die zweifellos zu beobachtende Tatsache, daß, je edler das Metall ist, um so mehr RaA adsorbiert wird.

In Benzollösung wird durch pulverisierten Quarz, durch Tonerde, Blutkohle, Kokoskohle, Kasein am meisten RaB adsorbiert, weniger RaC, am wenigsten RaA. Ebenso verhält sich eine Mikaplatte. Verschiedene Metallplatten dagegen adsorbieren am stärksten RaA, weniger stark RaB und RaC.

Im Alkohol dagegen wird RaA durch Metallplatten weniger, durch pulverisierte Adsorbenten mehr als RaB und RaC adsorbiert.

Die Eigenheiten in betreff auf Ladungszeichen der RaA, RaB und RaC im Aether und im Benzol einerseits und im Alkohol andererseits treten also ganz deutlich in den Adsorptionseigenschaften dieser Substanzen zutage.

#### IV. Von der Natur des RaA, RaB und RaC in verschiedenen Lösungsmitteln und Dämpfen.

1 Auf Grund unserer Versuche läßt sich also folgendes über RaA, RaB und RaC sagen: die gegebene Substanz besitzt in verschiedenen Lösungsmitteln nicht immer dieselbe Ladung, das hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Dieser Umstand erlaubt uns darauf zu schließen, daß, laut dem oben angeführten Kriterium, ebenso RaA wie auch RaB und RaC nicht nur in Wasser, sondern auch im Alkohol, Aether, Malonsäureäthylester, Benzol und Terpentinöl sich im kolloiden Zustande befinden. Die Tatsache, daß jede von diesen Substanzen in demselben Lösungsmittel verschieden geladen ist, läßt einen verschiedenen Dispersitätsgrad annehmen, und zwar kann man schließen, daß neben der kolloiden Dispersität auch Ionen vorhanden sind. Unsere Versuche erweisen also unmittelbar, daß RaA, RaB und RaC in verschiedenen Lösungsmitteln Polydispersoide bilden.

A. Lottermoser und E. von Meyer<sup>34)</sup> haben beobachtet, daß kolloides Silber, welches bei gewöhnlicher niedriger Spannung nach der Anode hin wandert, bei höheren Spannungen sich teils nach der Richtung der Anode, teils nach der der Kathode zu bewegt. Dieselbe Erscheinung haben J. J. Kossonogow<sup>35)</sup> und S. H. Long<sup>36)</sup> festgestellt und A. Coehn<sup>37)</sup> hat sie bei der Kataphorese des kolloiden, von Chlor beinahe freien Eisens beobachtet. Analog verhalten sich RaA, RaB und RaC im Alkohol, indem diese Substanzen die Richtung bei höheren Spannungen ändern. Dieser Umstand scheint darauf hinzuweisen, daß die physikochemische Natur eines Kolloidteilchens unter der Einwirkung des elektrischen Stroms indirekt gewisse Veränderungen erfährt.

<sup>34)</sup> A. Lottermoser u. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. 56, 241 (1897).

<sup>35)</sup> J. J. Kossonogow, Koll.-Zeitschr. 7, 129 (1916).

<sup>36)</sup> S. H. Long, Koll.-Zeitschr. 14, 136 (1914).

<sup>37)</sup> A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63 (1897).

In iondispersen Lösungen bewirkt der Stromdurchgang im Innern der Lösung nur, daß die Ionen zu wandern beginnen, ohne dabei chemische Veränderungen zu erfahren. Die Veränderlichkeit der Ladungen der Kolloidteilchen unter der Wirkung verschiedener Körper und die Leichtigkeit, mit welcher solche Aenderung vielfach hervorgebracht werden kann, machen in Verbindung mit der beobachteten Erscheinung der Ladungsänderung unter der Wirkung des Spannungswertes wahrscheinlich, daß Kolloidteilchen im Innern der Lösung — ohne von den Entladungen zu sprechen, die an den Elektroden selbst stattfinden — unter der Wirkung des elektrischen Stroms kleinere oder größere innere Umgestaltung erfahren. Darin erweist sich die Kompliziertheit und zugleich die Unbeständigkeit des Kolloidteilchens überhaupt und der von uns untersuchten Substanzen insbesondere. Die Kataphorese kann also für ein ideales Mittel für die Bestimmung des, wenn man so sagen darf, status quo der Kolloidteilchen in der Lösung nicht angesehen werden. Immerhin kann sie in Verbindung mit anderen Methoden zur Erkenntnis der Natur der Kolloidteilchen verhelfen.

Wir kennen im allgemeinen nicht das Abhängigkeitsverhältnis zwischen den Eigenschaften des gegebenen Lösungsmittels und dem Ladungszeichen der dispersen Phase. Eine gewisse von E. F. Burton<sup>38)</sup> beobachtete und erklärte Regelmäßigkeit erhält in unseren Versuchen ihren Ausdruck, indem nämlich RaA, RaB und RaC im Alkohol direkt entgegengesetzt geladen sind, als im Malonsäureäthylester und im Wasser. Jedoch sind wir nicht imstande, den Ladungssinn im Aether, Benzol und Terpentin zu begründen. Uebrigens hat bereits The Svedberg<sup>39)</sup> bewiesen, daß die genannte Regelmäßigkeit Burton's nur selten auftritt.

2. Welcher Art auch das Kolloidteilchen und die Quelle dessen Ladung sein sollte, so wird der Chemismus dieses Teilchens durch dessen Natur, Größe und durch die Bindungsart desselben mit dem Lösungsmittel, durch die Solvatisierung, bestimmt. Der Solvatisierungsgrad ist verschieden und von der Konzentration abhängig. So scheint es sich aus der Reihe unserer, unabhängig von Godlewski ausgeführten Versuche zu ergeben, daß der Solvatisierungsgrad für RaA, RaB und RaC ungemein groß ist. Betrachten wir nun das Ergebnis des betreffenden Versuchs. Filtrierpapier adsorbiert sehr wenig

<sup>38)</sup> E. F. Burton, Phil. Mag. [6] 11, 425 (1906).

<sup>39)</sup> The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 161 (1906).



die genannten Produkte der Radiumemanation aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln; und doch bleibt gegen alle Erwartung sehr viel von diesen Produkten auf dem Filter bei der Filtrierung dieser Lösungen. Dieselbe Erscheinung beobachtet Godlewski bei Filtrierung der wässerigen Lösungen. Ich möchte mir erlauben, einen diesbezüglichen Versuch mit einer Benzollösung von RaA, RaB und RaC bis ins einzelne zu beschreiben.

a) Es wurden 0,4 ccm der ursprünglichen Lösung abgedampft und die Aktivität des Niederschlags gemessen:

50 Skalateilchen <sup>40)</sup> — 18 Sekunden.

b) Durch einen bloßen Trichter ohne Filter wurden 1,5 ccm Lösung durchgelassen, so, daß die ganze innere Oberfläche des Trichters mit der Flüssigkeit in Berührung kam, darauf dampfte ich 0,4 ccm ab und habe die Aktivität des Niederschlags gemessen:

50 Skalateilchen — 18 Sekunden.

c) Durch einen Filter, Schleicher Nr. 589, von 4 cm Länge wurden 1,5 ccm Lösung durchgelassen; der erste Teil des Filtrats wurde ausgegossen, und in dem Rest wurde die Aktivität nach dem Abdampfen von 0,4 ccm bestimmt:

50 Skalateilchen — 30 Sekunden.

d) Durch einen gleichen Filter wie in 3. wurden 4,5 ccm Lösung durchgelassen und darauf wieder 1,5 ccm; aus diesem letzteren Filtrat wurden 0,4 ccm abgedampft und die Aktivität bestimmt:

50 Skalateilchen — 30 Sekunden.

e) Im Laufe von 5 Minuten war der im Trichter befindliche Filter zum Zweck einer ev. Sättigung stets von neuem mit der Lösung gefüllt; darauf wurde noch 1,5 ccm Flüssigkeit durchgelassen und die Aktivität von 0,4 ccm des Filtrats bestimmt:

50 Skalateilchen — 30 Sekunden.

f) In 5 ccm der Lösung wurde der ganze Filter auf die Dauer von 2 Minuten hineingelegt; die Aktivität der Lösung wurde dadurch nur ganz unerheblich verändert

ohne Filter: 50 Skalateilchen — 18 Sekunden  
mit Filter: 50 Skalateilchen — 19,5 Sek.

Ganz dasselbe haben wir auch an anderen Lösungen der Zersetzungsprodukte der Radiumemanation festgestellt. Es ergibt sich also unmittelbar aus unseren Erfahrungen, daß 1. die Adsorption bei der Berührung der Lösung der

Zersetzungsprodukte der Radiumemanation mit dem Filter eine untergeordnete Rolle spielt, 2. beim Durchgang der Lösung durch das Filter werden gewisse Bestandteile der Produkte des radioaktiven Niederschlags zurückgehalten und 3. der Dispersitätsgrad der Zersetzungsprodukte der Radiumemanation in Lösungen ist verschieden. Die Porenweite der Papierfilter beträgt ca.  $1 \cdot 10^{-4}$  cm. Kolloide dringen durch das Filter, und dies bildet doch eine wesentliche Eigenschaft derselben. Wenn wir nicht annehmen, daß das Aufhalten der Teilchen RaA bzw. RaB und RaC durch elektrische Wirkungen hervorgerufen ist, die sich an den Berührungsflächen des Filters und der Flüssigkeit äußern — und diese Annahme ist doch unhaltbar, weil sonst dieselben elektrischen Kräfte ebenso bei dem Eintauchen des Filters in die Lösung ihre Wirkung ausüben müßten —, so bleibt es nur übrig zu schließen, daß gewisse Teilchen der genannten Polydispersoide so umfangreich sind, daß sie durch die Poren der Papierfilter nicht hindurchdringen können. Diese Teilchen bestehen mindestens aus 1000 Molekülen. Da jedoch die Zersetzungsprodukte der Radiumemanation in allen genannten Lösungen in ungemein geringen Mengen vorhanden sind, so muß der Solvatisierungsgrad dieser Substanzen sehr hoch sein und um viel den Solvatisierungsgrad der in gewöhnlichen Mengen auftretenden Materie übersteigen. Der Prozeß der Solvatisierung scheint also hier in außerordentlich hohem Maße zu „Tröpfchen“ <sup>41)</sup> zu führen. Der Umstand, daß diese Eigenheit der Radioaktivität nicht zugeschrieben werden kann, zwingt zu der Schlußfolgerung, daß die unmittelbare Ursache der anormalen Solvatisierung der RaA, RaB und RaC in dem hohen Verdünnungsgrad dieser Substanzen in Lösungen zu suchen ist. Wir sehen also, daß Materie von geeigneter chemischer Natur, bei einer sehr großen Verdünnung Eigenschaften annehmen kann, die den in gewöhnlicher Verdünnung und andererseits in sehr großer Konzentration ihr laut dem Gesetz v. Weimarn's zukommenden ähnlich sind; allerdings sind dazu spezielle, die Löslichkeit verhindernde Bedingungen nötig.

3. Im Zusammenhang mit den obigen Ergebnissen können wir uns nun bestreben, einen Begriff zu bilden in der Angelegenheit, bis zu welchem Grade die Teilchengröße allein die allgemeinen kolloidchemischen Eigenschaften der Materie verrätet.

<sup>41)</sup> K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 634 (1909).

<sup>40)</sup> im Wilson'schen Elektroskop.

Es ist bekannt, daß Gasionen eine kondensierende Wirkung auf Dämpfe ausüben. Ebenso wirken Teilchen von RaA, wie P. Debie rne <sup>42)</sup> und S. Eckmann <sup>43)</sup> beobachtet haben. Das aus dem Dampfe und dem Gasion bzw. dem Teilchen der radioaktiven Substanz bestehende, Tröpfchen bildende Konglomerat hat ungefähr die Größe  $10^{-6}$  cm, so daß es die Grenze der Kolloiddispersität der Materie nicht übersteigt. Ich habe nun das Verhalten der Produkte der Radiumemanation in Dämpfen verschiedener Lösungsmittel unter der Einwirkung des elektrischen Feldes zu prüfen versucht.

Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen angestellt. Der Glasapparat bestand, wie aus der Zeichnung ersichtlich, aus zwei kleinen Kölbchen a und b, jedes von ca. 5 cm, welche mit einer engen Röhre verbunden waren, in deren Mitte eine weite Röhre c eingeschmolzen war; eine Seitenröhre d vermittelte die Verbindung mit einer Vakuumpumpe; eine zweite (d') diente zur eventuellen Einlassung von Luft im evakuierten Apparat; vermittelt eines dreiwegigen Hahns e konnte man jedes der Kölbchen mit der weiten Röhre c verbinden; in der letzteren befand sich ein Gummikork mit zwei Messingstäben, an welchen zwei Platinelektroden befestigt waren; f, g und h sind gewöhnliche Hähne. Nachdem der Apparat von der Luft geleert worden war, wurde derjenige Teil desselben, in welchem sich die Elektroden befanden, mit dem das reine Lösungsmittel enthaltenden Kölbchen a verbunden. Die auf diese Weise entstandenen Dämpfe wurden nach kurzer Zeit verjagt. Zum Zweck einer möglichst vollständigen Staubbeseitigung ist diese Manipulation einige Male wiederholt worden, worauf an die Elektroden des evakuierten Apparats die Spannung (bis 1000 Volt) angelegt wurde und für die Dauer von 2 Minuten der Raum c mit dem Kölbchen b, welches die Emanationslösung enthielt, verbunden; darauf wurde der Strom abgestellt und mit den Elektroden wie oben (S. 171) angegeben verfahren.

Diese Versuche haben erwiesen, daß ähnlich wie im Vakuum bzw. bei niederem Luftdruck, wenn die Emanation nicht in sehr großen Mengen vorhanden ist, — bei Zimmertemperatur in gesättigten Dämpf-

fen, ohne Unterschied ihrer Natur, sei es Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol, die Zersetzungsprodukte der Radiumemanation sich fast in gleichem Maße an der Kathode, wie an der Anode, absetzen; die Gegenwart von flüchtigen Säuren oder Basen in Wasserdämpfen bietet dasselbe Ergebnis.

Wesentlich dasselbe konnten wir auch in übersättigten, emanationshaltigen Dämpfen konstatieren, obgleich im allgemeinen in solchen Fällen die Kathode etwas aktiver als die Anode war. Bei normalem Luftdruck dagegen sammelt sich, unabhängig von der Natur der Dämpfe, die Aktivität hauptsächlich an der Kathode. Diese Abhängigkeit vom Druck, die schon W. Makower <sup>44)</sup>, W. H. Jackson <sup>45)</sup>, S. Russ <sup>46)</sup> an Radiumemanation und später W. T. Kennedy <sup>47)</sup> am aktiven Niederschlage des Aktiniums konstatieren konnten, findet ihren Ausdruck in der von E. Rutherford <sup>48)</sup> gegebenen

<sup>44)</sup> W. Makower, Phil. Mag. 10, 526 (1905).

<sup>45)</sup> W. H. Jackson, Phil. Mag. 10, 532 (1905).

<sup>46)</sup> S. Russ, Phil. Mag. 15, 601 (1908).

<sup>47)</sup> W. T. Kennedy, Phil. Mag. 18, 744 (1909).

<sup>48)</sup> E. Rutherford, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen (Leipzig 1913), 352.

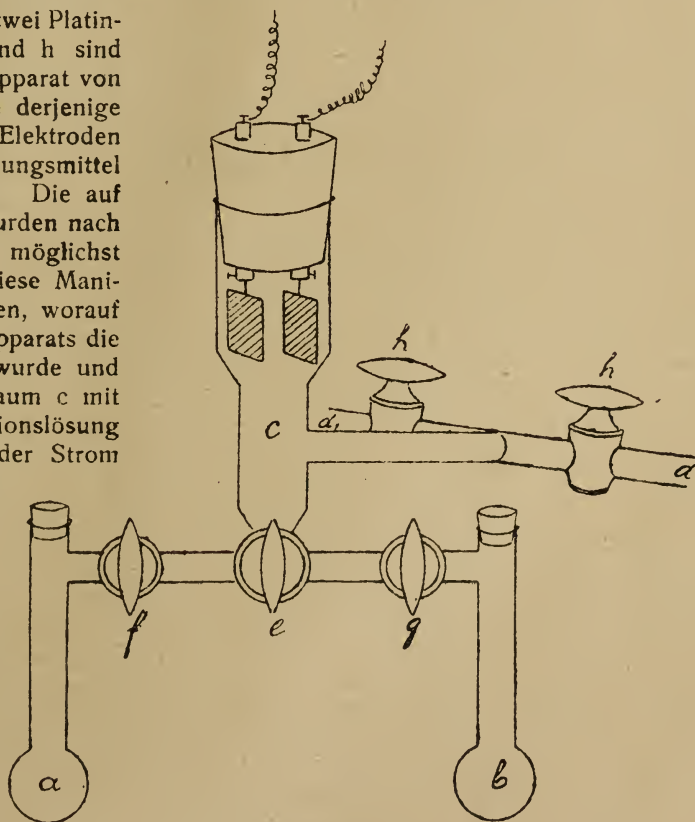


Fig. 2

<sup>42)</sup> P. Debie rne, Le Radium 6, 97 (1909).

<sup>43)</sup> S. Eckmann, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. 9, 195 (1913).



Erklärung, daß infolge der beträchtlichen kinetischen Energie der Atome der Zerfallsprodukte der Emanation, ein elektrisches Feld von gewöhnlicher Stärke erst dann merklichen Einfluß auf die Wanderungsrichtung dieser Teilchen ausübt, nachdem diese ihre Geschwindigkeit durch Zusammenstoß weitgehend verloren hatten, also in Gegenwart von vielen Gasmolekülen. Erst dann, nämlich ungefähr bei Atmosphärendruck, kann die elektrische Ladung der Teilchen zur Geltung kommen.

Nur unter solchen Bedingungen können wir eben die Resultate unserer Versuche mit den diesbezüglichen Versuchen in Lösungen zusammenstellen.

Wenn also sogar die Mehrheit der Teilchen solch einer Suspension im Dampf in betreff auf die Größe der kolloiden Teilchen in Lösungen gleich sind, so tritt jedoch hier die den Kolloidgebildeten vom flüssigen Dispersionsmittel und fester oder flüssiger dispersen Phase charakteristische Eigenschaft, und zwar die Aenderung der elektrischen Ladung unter der Wirkung des Chemismus des betreffenden Lösungsmittels oder infolge der Gegenwart verschiedener Stoffe nicht ein. In Dämpfen haben diese Teilchen vor allem den Charakter von Gasionen. Die durch die Zersetzung der Radium-

emanation entstehenden Teilchen versammeln zwar um sich Dampfteilchen, doch sind diese Konglomerate innerlich, d. h. chemisch, nicht gebunden — es besteht hier weder der eigentliche Solvatisierungsprozeß noch die Bindung mit solbildenden Ionen.

Damit erklärt sich wahrscheinlich der Unterschied zwischen dem Verhalten dieser Konglomerate in Dämpfen und im flüssigen Medium, wo die physikalisch-chemischen Bedingungen, auf welche das entstehende Teilchen stößt, grundverschieden sind (die elektrische Erscheinung, deren Ausdruck die Dielektrizitätskonstante bildet, die unumgängliche Gegenwart fremder Körper, vor allem der Ionen usw.).

Die Teilchen RaA, RaB und RaC in Dämpfen verschiedener Substanzen treten als Gasionen auf, in Lösungen dagegen weisen sie ausgesprochene Eigenschaften der Kolloide auf und sie scheinen dabei im physikalisch-chemischen Gleichgewicht mit einer geringen Menge der wirklich gelösten Teilchen (Ionen) zu sein; dank der ungemeinen Empfindlichkeit der radioaktiven Methoden können diese Ionen unvergleichlich leichter nachgewiesen werden als in gewöhnlichen kolloiden Gebilden.

## Ueber die kolloide Natur der $\gamma$ -Alkaliharzseifen.

Von Ludwig Paul (Straßburg i. E.). (Eingegangen am 5. September 1917.)

Noch weniger als die Kolophoniumsubstanz sind die Harzseifen einer kolloidchemischen Untersuchung unterworfen worden. Das ist auf der einen Seite bedauerlich, weil gerade die Harzseifen oder genauer, die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen, eine Reihe kolloidchemischer Fragen, wenn auch nicht zu lösen, so doch eigenartig zu beleuchten vermögen. Auf der anderen Seite ist diese Unterlassung verständlich, weil der Begriff „Harzseife“ durchaus kein feststehender, scharf umgrenzter war und allgemein eine alkalische Lösung darunter verstanden wurde, die durch Behandeln des Kolophoniums mit Soda oder Natronhydrat in der Siedhitze erhalten werden konnte<sup>1)</sup>.

Die mannigfach zur Verwendung gelangenden rein empirischen Methoden zur Bildung der Harzseife, lassen überall eine klare Vor-

stellung von dem vermissen, was man eigentlich unter „Harzseife“ zu verstehen habe und eine damit in Verbindung stehende Trennung der bei der alkalischen Lösung sich bildenden Substanzen und Herstellung einer einheitlichen und somit der eigentlichen Harzseife.

In Wirklichkeit ist die Natronharzseife und unter Umständen auch die Ammoniakharzseife, eine schmierseifenähnliche Substanz, wie sich solche beim Eintragen von 100 g Kolophonium in eine kochende Lösung von 100 g Soda in 2,5 bis 3 Liter Wasser bildet und beim Erkalten aus der erhaltenen Lösung bis zu 175 Proz. des angewandten Harzes abscheidet<sup>2)</sup>.

Danach kann als „Harzseife“ nur die aus seiner sodaalkalischen Lösung durch einen Ueberschuß von Soda abgeschiedene Substanz angesprochen werden, die sich auf Grund eines bis jetzt noch nicht aufgeklärten Vorganges, aber auf alle Fälle durch die Bildung einer

<sup>1)</sup> Zerr und Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation (Dresden 1900), 713/714; Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., 91 und 677; Andes, Harzprodukte (Hartlebens Verlag 1905), 358/359.

<sup>2)</sup> Koll.-Zeitschr. 21 (1917).

stark sauren Atomgruppe, die einen Teil des Natrons der Soda aufzunehmen vermag, charakterisiert. Auf diese Weise wird der Hauptbestandteil des Kolophoniums, die  $\gamma$ -Pininsäure, in die  $\gamma$ -Natronharzseife umgewandelt, zum Unterschied von den auf ähnliche Weise sich bildenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Natronharzseifen aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pininsäure.

Um die Bedeutung der  $\gamma$ -Alkaliharzseifen in kolloidchemischer Beziehung hervorzuheben, ist es nötig, daran zu erinnern, daß die als Ausgangsprodukt gewählte Kolophoniumsubstanz oder die damit übereinstimmende  $\gamma$ -Pininsäure schon an und für sich kolloider Natur sind, bzw. in einem kolloiden Zustand auftreten. Dieser charakterisiert sich durch die besondere Art, mit der das Kolophonium das Wasser gebunden enthält, wodurch diese als ein neuer Typus einer festen kolloiden Lösung gekennzeichnet wurde. Dadurch unterscheidet sich das Kolophonium wesentlich von allen bisher bekannten zu kolloider Zerteilung neigenden Substanzen, wie Stärke, Gelatine, Eiweiß und Plasmakolloide, deren Fähigkeit zu quellen, d. h. Wasser zu binden, in bezug auf dessen Menge eine nahezu unbestimmte, ja fast unbegrenzte ist. Denn die Kolophoniumsubstanz enthält in bezug auf die wasserfreie, sogenannte absolute Kolophoniumsubstanz, die  $\gamma$ -Abietinsäuren, eine stets dem Gewicht gleichbleibende Menge Wasser gebunden, welches zur vorhergehenden in einem unveränderlichen stöchiometrischen Verhältnisse steht. Ist die als neuer Typus einer festen kolloiden Lösung charakterisierte Kolophoniumsubstanz kolloider Natur, so muß es die Alkaliharzseife erst recht sein, da Alkalien im allgemeinen bei solchen Substanzen die kolloide Zerteilung begünstigen. Keinesfalls tritt durch die alkalische Behandlung eine chemische Störung ein, da die  $\gamma$ -Pininsäure unverändert aus der wässrigen Lösung der  $\gamma$ -Natronharzseife mittelst Salzsäure ausgefällt wird. Man ist daher berechtigt, die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen als die alkalischen Lösungen der als neuen Typus einer festen kolloiden Lösung bezeichneten Kolophoniumsubstanz bzw.  $\gamma$ -Pininsäure aufzufassen, deren Bildung an einen bisher noch nicht feststehenden Vorgang chemischer Natur geknüpft ist. Man hat sich daran gewöhnt, die alkalischen Reaktionsprodukte der Harzsubstanz „Seifen“ zu nennen und zum Unterschied von den eigentlichen Seifen, die durch Neutralisation der Fettsäuren entstehenden Fettseifen mit Harzseifen zu bezeichnen, weil beiden Substanzgruppen einige gemeinsame Merkmale

und Eigenschaften zukommen. Dazu gehört neben der Fähigkeit, in wässriger Lösung zu schäumen, das eigentümliche glitschige Verhalten, beim Verarbeiten zwischen den Fingern und Händen, wobei gleichzeitig eine lösende Wirkung auf die Epidermis ausgeübt wird. Die Ähnlichkeit zwischen Seifen und Harzseifen wird weiter erhöht, wenn letztere aus ihren wässrigen Lösungen durch einen Ueberschuß an Alkali ausgefällt oder abgeschieden werden, und sich danach in einer Form darstellen, die am besten als schmierseifenähnlich bezeichnet wird. Damit aber ist die Ähnlichkeit zwischen Fett- und Harzseifen erschöpft. Schon eine Lösung in destilliertem Wasser zeigt den Unterschied, sofern es nicht gelingt, die aus ihrer Sodalösung abgeschiedene  $\gamma$ -Natronharzseife unzerstört darin gelöst zu halten. Denn schon nach kurzer Zeit trübt sich die anfangs klare Lösung und setzt dabei, oft schon nach wenigen Tagen, eine geringe Menge eines feinen weißen Niederschlags ab, dessen Bildung wohl als das Resultat einer Dissoziationswirkung, also die Abspaltung gewisser, bei der alkalischen Behandlung gebildeter Atomgruppen, anzusehen ist. Wahrscheinlich werden dadurch harzseifenähnliche Zwischenprodukte gebildet, die in der Mitte zwischen dem eigentlichen Harz und den daraus entstehenden Harzseifen anzusehen sind und, wie ich später zeigen werde, den Charakter beider Substanzen tragen. Denn die Behandlung der Harzsubstanz mit den Alkalien ist nicht eine der Bildung der Fettseifen gleichzusetzende Neutralisation, und damit ist eine der grundlegenden Verschiedenheiten zwischen beiden äußerlich ähnlichen Körperklassen gegeben.

Es besteht in dieser Hinsicht zwischen der mit geringer Säurefähigkeit behafteten Kolophoniumsubstanz oder der damit gleichzusetzenden  $\gamma$ -Pininsäure und den daraus erhältlichen  $\gamma$ -Harzalkaliseifen ein gewisser Widerspruch, der noch mehr zutage tritt, wenn die Behandlung besagter Harzsubstanzen mit einer zur Bildung der  $\gamma$ -Natronharzseifen unzureichenden Menge Soda, bzw. für die entsprechende  $\gamma$ -Ammoniakharzseife mit einem nur geringfügigen Ueberschuß von Ammoniak, und zwar in der Kälte bewerkstelligt wird. Es soll bei dieser Gelegenheit besonders hervorgehoben werden, daß die Bildung der Alkaliharzseifen auch in der Kälte vor sich geht, wenn beispielsweise 5 g Kolophonium oder diesen gleichzusetzenden  $\gamma$ -Pininsäure mit 25 ccm zehnprozentiger Sodalösung mit einer Reibschale kalt verrieben werden. Es ist dieses Verfahren dem in der Siedhitze vor sich gehen-



den unter Umständen, wenn sehr reine und einheitliche Kolophoniumsubstanz, wie die  $\gamma$ -Pininsäure vorliegt, sogar vorzuziehen, da ein geringerer Verlust durch Bildung leicht in Alkali löslicher Zersetzungsprodukte, die unter dem Sammelnamen KL-Substanz schon früher erwähnt wurden, eintritt.

Die Bildung der  $\gamma$ -Natronharzseife in der Kälte ist, wie aus dem obigen Versuch ersichtlich, an die Verwendung eines großen Ueberschusses von ziemlich konzentrierter Sodalösung geknüpft. Läßt man es daran fehlen, und statt der obigen 25 ccm nur 10 ccm einwirken, so erhält man eine sehr klebrige, sowohl harzartige wie seifenähnliche Substanz, die also die Mitte zwischen beiden hält. Noch drastischer ist die Entstehung dieser harzseifenähnlichen Zwischenverbindung, wenn man zu deren Darstellung die voluminöse Paste der  $\gamma$ -Pininsäure wählt und in diese Ammoniak soda einstreut. Die dabei immer mehr zusammenfallende Paste erreicht mit ihrem kleinsten Volumen die Abscheidung der erwähnten harz- und seifenähnlichen, immer etwas gelblichen Zwischenverbindung. Diese plastische und natronhaltige Kolophoniumsubstanz nenne ich  $\gamma$ -Zwna. Zum Unterschied von der entsprechenden Ammoniakverbindung läßt sich diese mit destilliertem Wasser zu einer emulsionartigen, der Milch ähnlichen Lösung verkochen, aus der sich bei sehr langem Stehen die geringe Menge eines feinen, weißen, bei zirka 110° schmelzenden Niederschlags absetzt. Dadurch unterscheidet sich diese zwischen Harz und Harzseife stehende Zwischenverbindung auch von der  $\gamma$ -Natronharzseife, deren zunächst klare Lösung sich erst nach längerem Stehen, wahrscheinlich durch Bildung des Zwischenproduktes trübt.

Es ist daher unmöglich, daß die stark alkalischen Harzseifen durch einfache Neutralisation gebildet werden, ähnlich den Fettseifen. Vielmehr setzt die Behandlung der Harzsubstanz mit Alkalien einen Vorgang voraus, der zur Bildung einer stark sauren Substanz führt, die aber nur in Verbindung mit Alkali bekannt ist und möglicherweise auf der Bildung reaktionsfähiger Hydroxylgruppen, der Umwandlung anhydridisch gebundener Ketongruppen in Karboxylgruppen beruht. Diese in den Alkaliharzseifen anzunehmende stark saure Harzsubstanz ist in freiem Zustande nicht bekannt. Der Versuch, letztere aus den Lösungen der  $\gamma$ -Alkaliharzseife durch Salzsäure frei zu machen, gelingt nicht, da die Ausgangssubstanz, die  $\gamma$ -Pininsäure, zurückgebildet wird. Bezeichnet man die den

Alkaliharzseifen zugrunde liegende stark saure Harzsubstanz als die der  $\gamma$ -Pininsäure entsprechende Seifenform, so ließe sich die Beziehung zwischen beiden Harzsäuren vielleicht noch deutlicher gestalten durch die Annahme eines Verhältnisses, wie es zwischen Hydrat und seinem Anhydrid zum Ausdruck gelangt. Die  $\gamma$ -Pininsäure wäre damit das Anhydrid seiner Seifenform. Zur Begründung dieser Auffassung liegen aber keinerlei bestätigende Momente vor.

Wenn wir auf diese Weise immerhin etwas Einblick in das Wesen der  $\gamma$ -Alkaliharzseifen genommen haben, eine Beantwortung der anfänglich gestellten Frage: auf welche Weise das Kolophonium zu höchst kolloid-disperser Verteilung unter gleichzeitiger Inanspruchnahme seines Dispersitätsmittels gelangt — ist dadurch nicht erfolgt und kann auch nicht erfolgen, da die Ausgangssubstanzen entweder die Kolophoniumsubstanz selbst oder die dieser gleichwertige  $\gamma$ -Pininsäure, an und für sich schon als kolloide Substanzen, diesen Zustand höchst kolloid-disperser Verteilung in die Alkaliharzseifen hineinbringen. Es muß also eine Substanz gewählt werden, die keinerlei kolloiden Charakter trägt, auf deren Grundlage die Bildung der  $\gamma$ -Alkaliharzseifen und damit des in den bisherigen Ausgangssubstanzen beobachteten kolloiden Zustandes erfolgt. Denn wir wissen, daß weder die alkalische Natur der Harzseifen, noch eine Behandlung derselben mit Säuren imstande waren, den kolloiden Charakter der bisher gewählten Ausgangssubstanzen — Kolophonium selbst oder  $\gamma$ -Pininsäure — zu vernichten. Diese Substanz ist die  $\gamma$ -Abietinsäure (Schmelzpunkt 161—163°) oder deren Kohlenwasserstoffverbindung vom Schmelzpunkt 150 bis 159°, deren Bildung bei der Destillation einer Petroleumlösung der Kolophoniumsubstanz oder  $\gamma$ -Pininsäure gerade auf der Abgabe des in diesen Substanzen, die bisher allein als Ausgangssubstanzen für die Bildung der  $\gamma$ -Alkaliharzseifen in Betracht kamen, kolloid gebundenen Wassers beruht.

Wird eine alkoholische Lösung der  $\gamma$ -Abietinsäure oder deren Kohlenwasserstoffverbindung in eine kochende 3—5 prozentige Sodalösung eingetragen und das Kochen bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols fortgesetzt, so scheidet sich während des Erkaltes die  $\gamma$ -Natronharzseife mit allen ihren bekannten Eigenschaften in Form der oft beschriebenen schmierseifenähnlichen Paste ab, aus deren erneut hergestellter wässriger Lösung die  $\gamma$ -Pininsäure vom Schmelzpunkt ca. 75° mit als Salzsäure

abgeschieden wird, von der wir aus meinen früheren Mitteilungen wissen, daß sie als kolloide Substanz den ersten kolloiden Zustand darstellt, d. h. den höchsten Grad kolloid-disperser Verteilung unter Mitbenutzung seines Dispersitätsmittels, des Wassers.

Der Weg von der absoluten Kolophoniumsubstanz, der wasserfreien und jeglichen kolloiden Zustandes entbehrenden  $\gamma$ -Abietinsäure, zur  $\gamma$ -Pininsäure, die das Höchstmaß kolloid gebundenen Wassers enthält und auch behält, führt über die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen. Dieser Weg führt aber damit auch weiter in das große Gebiet der Harzverbindungen, die, gleichgiltig ob rezent, rezent-fossil oder fossiler Natur — bisher in ihren Beziehungen zueinander regellos nebeneinander lagen. Erst die Kenntnis des zwischen  $\gamma$ -Abietinsäure bzw. deren Kohlenwasserstoffverbindung und der  $\gamma$ -Pininsäure obwaltenden Verhältnisses einer absoluten, jeden kolloiden Charakters entbehrenden Substanz, zu seiner in höchst kolloid-disperser Verteilung mit seinem Dispersitätsmittel befindlichen ersten kolloiden Zustandes, namentlich die darauf sich gründende überaus große Umwandlungsfähigkeit der  $\gamma$ -Pininsäure, hat diesen Weg gezeigt und damit die Möglichkeit, das dadurch erschlossene Harzgebiet auf neuer und zwar kolloider Grundlage zu ordnen.

Die Eckpfeiler des diesen Weg abschließenden Tores sind, wie gesagt: die  $\gamma$ -Abietinsäure bzw. ihre Kohlenwasserstoffverbindung und die  $\gamma$ -Pininsäure. Es ist also auch hier das Alkali, welches zunächst unter Bildung der als Kolloid anzusehenden  $\gamma$ -Alkaliharzseifen den Uebergang einer grobdispersen Substanz kolloid zu lösen vermag. Allerdings ist dabei nicht zu vergessen, daß mit dem Uebergang der grobdispersen  $\gamma$ -Abietinsäure zu ihrer kolloiden Lösung eine chemische Reaktion nebenher geht, die, wie ich anfangs auseinandersetzte, zur vorübergehenden Bildung einer stark sauren Harzsubstanz labiler Natur, deren Natronsalz eben die  $\gamma$ -Natronharzseife ist, führt. Erst die nachfolgende Behandlung mit Säuren zerstört nicht nur die  $\gamma$ -Natronharzseife, sondern auch die dieser zugrunde liegende stark saure Harzsubstanz, die eben im freien Zustande nicht bestehen kann, unter Bildung von  $\gamma$ -Pininsäure, deren kolloid gebundenes Wasser nur unter großen Schwierigkeiten und nur mit dem Verlust weitaus der größten Menge Substanz wieder entfernt werden kann. Möglicherweise ist diese zweite Phase eine Adsorptionserscheinung und stellt einen der Fälle dar, bei denen sowohl Adsorbens, wie

das Adsorbendum dispers sind. Wie dem auch sei, die Tatsache einer Ueberführung der nicht kolloiden  $\gamma$ -Abietinsäure in die kolloide  $\gamma$ -Pininsäure mittelst der  $\gamma$ -Alkaliharzseifen bleibt unverrückbar, obgleich beide Substanzen chemisch gleichwertig sind.

Infolge vorheriger Auseinandersetzungen bilden die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen, als alkalische Lösungen der  $\gamma$ -Pininsäure, einer kolloiden Substanz, selbst eine kolloide Lösung, die mit tannoiden Fähigkeiten ausgestattet ist und damit eine wichtige Unterscheidung zwischen Fettseifen und Harzseifen möglich macht in bezug auf deren Verhalten zu einer Reihe von Substanzen, wie: Brechweinstein, Leim, den sogenannten basischen Teerfarbstoffen (Methylviolett, Fuchsin usw.), die, wie bekannt, von dem in den Gerbmaterien als Hauptbestandteil enthaltenen Tannin gefällt werden. Beide, Tannin und Harzseife, bilden nicht nur mit den meisten basischen Teerfarbstoffen mehr oder minder wasserechte Niederschläge, das Tannin die Tannate, die Harzseife die Resinatlacke, die beide in der Farblackfabrikation Verwendung finden. Die Aehnlichkeit zwischen beiden Körpern erstreckt sich noch weiter auf die Fällbarkeit durch Brechweinstein und Leimlösung. Während durch Brechweinstein ein feiner, sich bald absetzender Niederschlag entsteht, kommt es zunächst bei der Leimlösung nur zur Bildung einer Emulsion, wenn diese mit einer zehnprozentigen Natronharzseifenlösung versetzt wird. Aber auch durch Tannin wird eine Leimlösung nur sehr unvollkommen gefällt, der Hauptsache nach bleibt es auch hier bei einer Emulsionsbildung. Alle diese Vergleiche des Kolophoniums mit anderen Substanzen, wie Stärke und Tannin, sind schließlich doch nur Notbehelfe, um die Eigenschaften einer an sich rätselhaften und durchaus originellen Substanz, soweit es sich um bei anderen, schon bekannten Körpern beobachtete Eigenschaften handelt, einen Ausdruck zu verleihen. Es besteht jedoch in dieser Hinsicht ein beider Substanzen, das Tannin und die  $\gamma$ -Natronharzseife, scharf trennender Unterschied, der beweist, daß mit diesem Vergleich mit dem Tannin die Natur der  $\gamma$ -Natronharzseife nicht erschöpft wird.

Die Lösungen der Harzseife sind befähigt, die Lösungen der  $\beta$ -Naphtholsulfosäuren, soweit diese in der Farbenindustrie als Schaeffer'sches Salz, R-Salz, Gamma-Salz,  $\gamma$ -Amidonaphtholsulfosäure benutzt werden, zu fällen. Diese Eigenschaft besitzt das Tannin nicht. In dieser Hinsicht übertrifft also die  $\gamma$ -Natronharzseife



hinsichtlich ihrer tannoiden Eigenschaften das Tannin, aber trotzdem ist die Gerbekraft der ersteren sehr gering und mit derjenigen des Tannins nicht zu vergleichen.

Neben der Fällbarkeit der Naphthole durch eine Lösung der  $\gamma$ -Natronharzseife, die ich schon in meinem letzten Artikel<sup>3)</sup> etwas eingehender behandelte, beansprucht die Fällbarkeit der basischen Teerfarbstoffe ein besonderes Interesse, da dadurch die kolloide Natur der  $\gamma$ -Pininsäure, wie namentlich auch die der  $\gamma$ -Natronharzseife über allen Zweifel bewiesen wird.

Fügt man zu einer 75 cm ausmachenden 20 prozentigen Methylviolettlösung 25 bis 30 cm einer zehnprozentigen  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung, so findet ein Farbumschlag statt; die Lösung wird blautichiger und erhält auch einen lebhafteren und brillanteren Farbton. Nach Verlauf mehrerer Stunden hat sich der neue Farbstofflack, der eigentliche Resinatfarblack abgesetzt, und zwar in Form eines schwärzlichen, mit blauer Uebersicht versehenen, etwas harzigen Niederschlags, der infolge dieser Eigenschaft schlecht durch Nessel filtriert und am besten durch Abgießen der Mutterlauge gewonnen wird. Der gepreßte und getrocknete Resinatfarblack beträgt 1,85 g, während 1,8 g durch Summierung der Komponenten entstehen sollten. Dem Farblack ist im getrockneten Zustande ein gewisser kupferartiger Reflex zu eigen, namentlich dann, wenn er auf Papier verrieben wird. Bei Anwendung von 5 g Fuchsin in 500 cm Wasser sind etwa 75 bis 80 cm der zehnprozentigen  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung erforderlich, um die vollständige Fällung des basischen Farbstoffs zu bewirken. Auch hier wird die Lösung des letzteren blautichiger und der Farbton ein lebhafterer und nimmt vor allem einen gelbbraunlichen fluoreszenzartigen Reflex an. Nach Verlauf einiger Stunden kann der Resinatfarblack abfiltriert werden, dessen Menge nach dem Pressen und Trocknen 9,5 bis 10 g beträgt.

In den vorher beschriebenen Beispielen können das Violett und Fuchsin durch andere basische Farbstoffe ersetzt werden. Indem ich dabei auf eine eingehende Beschreibung verzichte, erwähne ich nur, daß die Filtrate aller dieser sich quantitativ bildenden Resinatfarblacke noch lebhaft gefärbt sind und die fluoreszenzähnliche Erscheinung in besonders hohem Maße zeigen.

Daß die so erhaltenen Resinatlackfarbstoffe, die allerdings sehr leicht alkohollöslich sind,

aber namentlich wegen ihres wenig anmutenden äußeren Ansehens, dem jeder lebhafteste Aspekt fehlt, keine Verwendung im Buntpapier- und Tapetendruck als Körperfarbe finden können, liegt auf der Hand. Man hat aber trotzdem deren Natur verkannt, da deren Wert in einer ganz anderen Richtung zu suchen ist.

Die mit fluoreszenzartigem Reflex versehenen Resinatlackfarbstoffe sind ausgesprochene Wollen-, Seide- und auch Baumwollenfarbstoffe, die durch die Behandlung mit  $\gamma$ -Natronharzseife blautichiger und lebhafter, brillanter gegenüber den ursprünglichen salzsauren Salzen der organischen Farbbasen geworden sind. Auch in dieser Hinsicht gleicht die  $\gamma$ -Natronharzseife dem Tannin, welches bekanntlich unter Zuhilfenahme von Brechweinstein dazu benutzt wird, Baumwolle zu beizen, das heißt, die pflanzliche Baumwollenfaser animalisch und somit für die basischen Teerfarbstoffe aufnahmefähig zu machen. In letzter Linie beruht diese Wirkung wie beim Tannin, so auch bei der  $\gamma$ -Natronharzseife auf der Bildung lackähnlicher Farbstoffe, die aber, wie später auseinanderzusetzen werden soll, für die  $\gamma$ -Natronharzseife zunächst eine Zwischenstufe bedeuten, die nicht nur mit lebhafterem und blautichigerem Farbton versehen sind, sondern überhaupt nur in diesem Zustande fähig sind, die Textilfasern, speziell die Baumwolle, anzufärben. Dadurch unterscheidet sich die  $\gamma$ -Natronharzseife wesentlich vom Tannin, welches nur eine Art lackartiger Farbstoffe zu bilden imstande ist, deren Befestigung auf der Textilfaser — hierbei kommt nur die Baumwolle allein in Betracht — nur möglich ist, wenn sie vorher mit Tannin getränkt und dieses dann durch Brechweinstein niedergeschlagen wird. Für sich allein sind die Tanninlacke, einmal abgeschieden, für die Textilfärberei nicht zu verwenden, ebensowenig, wie der nachherige Zusatz einer Tanninlösung zum Farbbad während des Ausfärbens.

Dazu im Gegensatz kann die Benutzung der  $\gamma$ -Natronharzseife unter allen Verhältnissen, bei denen sich die fluoreszierenden Farblacke der ersten Phase bilden können, für die Zwecke der Färberei verwandt werden.

Es können die anfangs beschriebenen dünnen Farbstofffiltrate mit fluoreszenzartigem Reflex direkt zur Ausfärbung benutzt werden; ferner kann die alkoholische Lösung der abgeschiedenen Farbstoffe in eine heiße bis kochende einprozentige  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung gegossen werden oder die Baumwollenfaser vorher mit zehnprozentiger  $\gamma$ -Harzseife getränkt und ge-

<sup>3)</sup> Koll.-Zeitschr. 21, 148 (1917).

trocknet werden; der Effekt ist stets der gleiche, der auf der Bildung besagter Resinatfarblacke der ersten Phase beruht, die sich durch den fluoreszierenden Charakter auch der letzten, fast ausgezogenen Farbbäder, der sogenannten Nachbäder, zu erkennen gibt. Die damit erhaltenen Ausfärbungen auf Wolle, Seide und Baumwolle sind von lebhafter Nuance, und es ist eine Frage, die nur die Praxis lösen kann, ob der damit erzielte Effekt es verlohnt, auch Woll- und Seidenfärbungen, die eigentlich keiner Beize bedürfen, unter Zusatz von  $\gamma$ -Natronharzseife als Beizmittel herzustellen.

Die vorher erwähnten Filtrate und Lösungen der Resinatlackfarbstoffe, die in kolloider Form, d. h. in Gestalt äußerst feiner Suspensionen erhalten werden, die mit fluoreszenzartigem Reflex versehen sind, können nun zum Ausgang wirklicher Fällungen, die als Körperfarben verwandt werden können, gemacht werden, wenn diese namentlich mit Metallsalzlösungen versetzt werden. Aber auch Kochsalzlösung bewirkt aus konz. Lösungen eine vollständige Abscheidung. Diese Fällungen sind gegenüber den bisher erhaltenen Resinatfarblacken als Farblacke einer 2. Phase aufzufassen, zu deren Bildung am besten konzentriertere Lösungen angewandt werden, die man erhält, wenn man heiße bis kochende und verdünntere als zweiprozentige Lösungen der basischen Farbstoffe verwendet. Auf Zusatz einer 5—10 prozentigen  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung in dem schon früher angegebenen Verhältnis, jedenfalls solange, bis der erhaltene blautichigere Farbenton erhalten bleibt und sich nicht mehr ändert, findet fast keinerlei Ausscheidung festen Farbstoffs statt, auch nicht nach dem Erkalten; es wird die suspensoide Lösung durch ein Nesselfilter filtriert, um kleine Mengen harziger Abscheidungen, die oft noch dem basischen Farbstoff anhaften und sich bei dieser Gelegenheit abscheiden, zu entfernen. Auf Zusatz von Kochsalz oder Metallsalzlösungen, namentlich Chlorkalzium- und Alaunlösungen, werden dunkle, tief blauviolett gefärbte Niederschläge erhalten, die sogenannten Resinatfarblacke der 2. Phase. Verwendet man verdünntere Farbstofflösungen und einen Ueberschuß des Fällungsmittels, so erhält man diese Resinatfarblacke der 2. Phase in abgeschwächter Form, einmal durch mitfallende  $\gamma$ -Pininsäure bei Anwendung von wenig Säure, oder durch Tonerde- und Kalkresinate verdünnt, falls Tonerde- oder Kalksalze zur Fällung benutzt wurden. Der Farbton dieser helleren Präparate erscheint wohl infolge der Beimengungen etwas lebhafter. Während die durch

Kochsalz erhaltenen Fällungen unveränderter Farblack der 1. Phase sind, deren Lösungen die charakteristische Fluoreszenz zeigen, haben die Metallsalzfällungen jeden fluoreszierenden Effekt verloren und gleichen den durch Tannin erhaltenen Fällungen; besser gestaltet sich das Aussehen dieser Farbstoffe, wenn deren Herstellung durch Anfärben von  $\gamma$ -Pininsäure oder vorher gefällten Metallresinate geschieht. In der Tat erhielt ich bei Anwendung eines Ueberschusses der basischen Farbstofflösung lebhaft und tief gefärbte Präparate, die der Beschreibung, die über die Resinatlackfarbstoffe gemacht wurde, durchaus entsprachen.

Die von mir gekennzeichneten neuen lackartigen Farbstoffe der 1. Phase sind nach meinen Ausführungen vollkommen verschieden von denjenigen der 2. Phase, wie sich schon ohne weiteres aus der Verwendung ergibt. Die Farbstoffe der 1. Phase sind keine Fällungen im eigentlichen Sinne, d. h. Niederschläge, die noch in verdünnten Lösungen entstehen. Vielmehr treten erst Abscheidungen ein, wenn so konzentriert gearbeitet wird, daß auch Kochsalzlösungen ähnliche Abscheidungen hervorrufen würden.

Bei einer gewissen Verdünnung, namentlich in der Wärme, hört die Abscheidung auf und an deren Stelle treten suspensoide, mit fluoreszenzartigem Reflex versehene Lösungen kolloider Natur. Diese Farbstoffe als lackähnliche zu bezeichnen, ist vielleicht nicht ganz richtig, da diese erst in der 2. Phase durch Behandlung der kolloiden Farbstoffsuspension mit Erdalkali und sonstigen Metallsalzlösungen, wie z. B. Alaunlösung, gefällt werden; ebenso durch Zusatz von wenig Säure. Dann erst werden eigentliche Körperfarben erhalten, d. h. Fällungen, die im trocknen Zustande äußerlich gefärbt erscheinen und speziell für diesen Zweck mit einem sehr lebhaften und brillanten Aspekt versehen sind. Es bedarf keiner Frage, daß diese, weil absolut unlöslich, auch nicht spurenhafte für die Zwecke der Textilfärberei zu verwenden sind, auch dann nicht, wenn deren alkoholische Lösung mit einer kochenden einprozentigen  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung versetzt wird, weil eben keine Spur der Resinatfarblacke der 1. Phase darin enthalten ist.

Die aus den Fällungen einer wässrigen Fuchsin- oder Methylviolettlösung mittelst  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung nach Abfiltrieren der Resinatfarblacke erhaltenen Filtrate behalten ihren fluoreszenzartigen Reflex noch nach zweijährigem Stehen in der Kälte. Ebenso wird derselbe nicht zerstört, wenn derartige fluoreszierende



Filtrate oder besonders hergestellte, denselben Charakter zeigende, konzentriertere Lösungen für die Zwecke der Färberei längere Zeit gekocht werden. In allen Fällen machen derartige Lösungen, namentlich die nach zweijährigem Stehen erhaltenen verdünnten Filtrate, durchaus den Eindruck einer wirklichen Lösung, wenn sie im durchfallenden Lichte unter Zuhilfenahme einer Lupe betrachtet werden.

Durch engporiges Zeitungspapier filtriert hinterbleibt auch nicht die Spur eines Rückstandes oder Belags. Aus diesem Verhalten ist der Schluß gezogen worden, daß die sich durch den fluoreszenzartigen Reflex anzeigenden Partikelchen sich in kolloider Zerteilung befanden und das Ganze eine kolloide Lösung darstelle.

Es sind aber schließlich doch Zweifel entstanden, ob der Dispersions- oder Zerteilungsgrad demjenigen gleichkommt, der in den kolloiden Lösungen allgemein angenommen wird. Als nämlich die in Rede stehenden Präparate unter dem Mikroskop, wie solches für bakteriologische Untersuchungen verwandt wird — untersucht wurden, zeigte sich zwar bei Anwendung eines Deckgläschens und ca. 500facher Vergrößerung, also ohne Oelemersion — ein völlig durchsichtiges, undifferenziertes Häutchen. Als aber eine tropfenartige Probe ohne Deckglas, aber unter sonst gleichen Bedingungen betrachtet wurde, löste sich die Substanzprobe in eine große Anzahl gleichmäßig verteilter blau- oder rotgefärbter feinsten Pünktchen auf, die den Eindruck hervorriefen, als sei das Bild durch in regelmäßiger Verteilung dicht beieinander liegende feinste Nadelstiche erhalten worden unter Anwendung feinsten Nadeln, deren Spitzen mit rotem oder blauem Farbstoffe versehen waren. Diese beobachteten feinsten Teilchen zeigten deutlich die sogenannte Brown'sche Bewegung (Wo. Ostwald, loc. cit. 34). Ganz deutlich sichtbar wurde die geschilderte Erscheinung bei Anwendung eines Deckglases mit Oelemersion, also ca. 900facher Vergrößerung. Dann nehmen die vorher erwähnten feinen Pünktchen die Gestalt kleiner blau- oder rotgefärbter Kokken an, die sich in lebhaftester Bewegung befanden. Neben einer lebhaften zickzackartigen Bewegung der einzelnen Teilchen wurden Massengruppierungen wahrgenommen, denen schnell ein Auseinanderstreben folgte. Noch deutlicher wurde das Bild, wenn die Lichtzufuhr etwas abgedämpft wurde. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Bewegungserscheinungen der sogenannten

Brown'schen Bewegung zuzuschreiben ist, die allen dispersen Systemen, also allen in feiner Zerteilung befindlichen Stoffpartikelchen zukommt, falls diese sich in ihrem Dispersitätsmittel frei bewegen können und eine Teilchengröße von mindestens  $5\ \mu$  (fünftausendstel Millimeter) besitzen. Je kleiner die mikroskopischen Teilchen werden, desto intensiver wird die Bewegungserscheinung, so daß die Annahme wahrscheinlich ist, daß in kolloiden und molekularen Lösungen die dispersen Teilchen sich noch schneller bewegen werden.

Alle hier geschilderten Erscheinungen lassen den Schluß zu, daß die von mir hergestellten mit fluoreszenzartigem Reflex versehenen Filtrate, trotz zweijährigen Stehens, keine kolloiden Lösungen sind, da im anderen Falle die Sichtbarkeit der dispersen Teilchen unter dem Mikroskop ausgeschlossen wäre. Mikroskopisch sichtbare Dispersionen schließen das Vorhandensein kolloider Dispersionen aus. Aber ich muß gestehen, daß mir dieses Zugeständnis in Anbetracht des ganzen Charakters der zur Untersuchung stehenden Präparate, der durchaus demjenigen einer Lösung gleichkommt, schwer fällt.

Auf jeden Fall liegt hier eine der Uebergangserscheinungen vor, die mit dem Namen „Suspensioide“ bezeichnet werden. Darunter sind (Wo. Ostwald, loc. cit. 29) Suspensionen, also Aufschwemmungen fester Partikelchen verstanden, deren Teilchengröße so gering geworden ist, daß sie dem Dispersionsgrad kolloider Zerteilung gleichkommen. Demnach gäbe es kolloiddisperse Aufschwemmungen (Suspensioide), die zwar den Charakter von Lösungen zeigen, aber deren fluoreszenzartiger Reflex jedoch die in Schwebel befindlichen nur mikroskopisch wahrnehmbaren Teilchen anzeigte zum Unterschied mit grobdispersen Aufschwemmungen (Suspensionen). Gegenüber den eigentlichen kolloiden Lösungen, die unter dem Mikroskop nicht differenziert werden können, gilt ebenfalls die mikroskopische Wahrnehmbarkeit der in Schwebel gehaltenen in kolloider Zerteilung befindlichen Teilchen. Ob derartige Suspensioide nicht besser mit suspensoiden Lösungen bezeichnet werden sollten, um den Charakter der Lösungen mehr zum Ausdruck zu bringen, lasse ich dahingestellt.

Durch diese Veränderungen, welche die molekulardispersen Lösungen der basischen Teerfarbstoffe, wie Methylviolett und Fuchsin auf Zusatz einer wässrigen Lösung irgendeiner

$\gamma$ -Alkaliharzseife erleiden, namentlich unter Beobachtung, daß dieses in zwei Phasen vor sich gehen kann, ist ein Mittel an die Hand gegeben, auf dem Kondensationswege die molekulardispersen Lösungen gewisser Farbstoffe in kolloide oder emulsoide Lösungen zu verwandeln. Allerdings sind die bei 900facher Vergrößerung die Brown'sche Bewegung zeigenden kleinen Partikelchen weder in einem, einer kolloiden Lösung gleichkommenden hochdispersen Zustande, noch sind sie als Farbstoffe das geblieben, was sie anfangs waren, da sie mit einer zweiten Komponente, in diesem Fall kurz als Resinat-Komponente bezeichnet, versehen wurden. Welcher Art diese ist, ob  $\gamma$ -Pininsäure oder eine zwischen dieser und  $\gamma$ -Natronharzseife stehende Zwischenverbindung, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Aber auf jeden Fall wird das salzsaure Salz des Methylviolettts die starkalkalische  $\gamma$ -Natronharzseife nach einer der angedeuteten Richtungen beeinflussen. Ebenso sicher ist es, daß der Farbstoff durch diesen Einfluß eine kolloide Zerteilung, die allerdings nur bis zu demjenigen eines Emulsoids geht, erfahren hat. Wir sind also gezwungen, in der  $\gamma$ -Alkaliharzseife eine kolloide Substanz zu sehen. Der kolloide Charakter wird auch hier durch Wasseraufnahme bedingt. Nimmt doch die Kolophoniumsubstanz bei ihrer Umwandlung in die  $\gamma$ -Natronharzseife um 75 Proz. ihres Gewichts zu, welches nicht ausschließlich auf Rechnung des Natrongehaltes zu setzen ist. Letzterer ist der Ausdruck einer nebenher verlaufenden chemischen Reaktion, die aber durch die Salzsäure des Methylviolettts z. B. wieder aufgehoben wird, wie überhaupt durch Säure. Die dabei entstehende  $\gamma$ -Pininsäure ist dann der Träger des zur kolloiden Zerteilung notwendigen Wassers oder die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen sind die alkalische Lösung des kolloiden Zustandes, den wir als  $\gamma$ -Pininsäure kennen, der als neuer Typus einer festen kolloiden Lösung aufgefaßt wurde, ohne zu dieser ( $\gamma$ -Pininsäure) in dem einfachen Verhältnis zu stehen, wie eine Säure zu ihrem Salz. Indem sich nun unter oben geschilderten Verhältnissen die  $\gamma$ -Pininsäure mit dem Violett usw. als Resinatfarbstoffe der ersten Phase paart, wird der basische Farbstoff kolloid zerteilt, erkenntlich an der in jeder Beziehung einwandfrei festgestellten suspensoidartigen Lösung der Resinatfarbstoffe der ersten Phase.

Damit ist die kolloide Natur experimentell für die  $\gamma$ -Pininsäure (Kolophoniumsubstanz) einwandfrei festgestellt.

Eine vollständig andere Vorstellung von der Art der entstehenden Resinatfärbungen, sowie von deren Natur, muß an die Stelle der als Resinatfarblacke der ersten Phase bezeichneten treten, wenn die Alkaliharzseifen durch andere Resinatsubstanzen ersetzt werden.

Dies gilt ganz besonders von den Resinatlackfarben, die durch direkte Färbung der  $\gamma$ -Pininsäure und der Metallresinate erhalten werden.

Während zur Ausfärbung frischgefällter  $\gamma$ -Pininsäure, wie solche durch Fällung von 10 ccm einer zehnprozentigen  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung durch Salzsäure mit nachherigem Abfiltrieren und Auswaschen entsteht, etwa 3 bis 5 Tropfen einer zehnprozentigen Sodalösung nötig sind, färben sich die Metallresinate direkt an. Bei Anwendung von 2 ccm einer zweiprozentigen Methylviolettlösung werden aus  $\gamma$ -Pininsäure nur hellgefärbte Farblacke erhalten, die durch 4 ccm zwar stärker gefärbt sind, dann aber, weil nur überfärbt, den überschüssig aufgenommenen Farbstoff beim Auswaschen allmählich wieder abgeben. Diese Unbeständigkeit hindert natürlich deren Anwendung als trockene Farbstoffe keineswegs, da letztere diese Waschechtheit nicht zeigen, ähnlich den meisten Textilfaserfärbungen, deren Wasserechtheit mit dem Trocknen in der Regel wieder zunimmt.

Es ist wohl unzweifelhaft, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen den Textilfaserfärbungen und denen aus  $\gamma$ -Pininsäure besteht. Textilfasern, wie Zellulose und die daraus hergestellten künstlichen Gespinnstfasern (künstliche Seide) sind typische Gele, die auf Grund gewisser theoretischer Vorgänge imstande sind, Farbstoff zu binden. Diese Anhäufung des Farbstoffs auf der Faser kann die Folge eines Sorptionsprozesses sein, der mit einer Reihe anderer Prozesse sekundärer Natur, wie Polymerisationen, Sorptionszersetzen, namentlich direkte chemische Vereinigung zwischen Faser und Farbstoff verquickt ist.

Nun ist das Kolophonium oder die damit gleichwertige  $\gamma$ -Pininsäure als neuer Typus einer festen kolloiden Lösung bezeichnet worden, nur deswegen, weil die der kolloiden Zerteilung nachfolgende oder durch sie bedingte Wasseraufnahme zu immer gleichbleibenden Gewichtsverhältnissen geschieht. Dieses stöchiometrische Verhältnis zwischen kolloider Kolophoniumsubstanz und seinem ebenfalls kolloid-zerteilten Dispersitätsmittel läßt aber auch für manchen die Auffassung einer chemischen Verbindung zu. Eine weitere Auffassung über die kolloide



Natur der  $\gamma$ -Pininsäure kann letztere sich infolge eines Sorptionsprozesses entstanden denken, etwa von der Vorstellung begleitet, daß nur den  $\gamma$ -Alkaliharzseifen eine wirkliche und nachweisbare kolloide Natur zu eigen ist. Wird diese in wässriger Lösung durch Salzsäurezusatz zerstört, so zerfällt die in den Alkaliharzseifen ursprünglich anzunehmende starksaure Harzsubstanz, deren Natron- bzw. Ammoniaksalz eben die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen sind, in ihre ursprünglichen Bestandteile, vielleicht in  $\gamma$ -Abietinsäure (absolute wasserfreie Kolophoniumsubstanz), die aber in statu nascendi sich mit dem ebenfalls frei werdenden Wasser auf Grund eines Sorptionsprozesses verbindet, bzw. letzteres auf sich niederschlägt. Auf diese drei Möglichkeiten komme ich später in einem dritten Artikel, der von der Umlagerung und Umwandlung der Kolophoniumsubstanz handelt, zurück. Einstweilen soll mit dieser Auseinandersetzung nur festgestellt werden, daß sich die  $\gamma$ -Pininsäure, namentlich wenn sie kolloid aufgefaßt wird, vollständig den Textilfasern an die Seite stellt und die vorher beschriebenen Färbvorgänge vollständig den bei den Textilfasern beobachteten gleichkommen.

In ganz verschiedener Weise von den bei den  $\gamma$ -Alkaliharzseifen und der  $\gamma$ -Pininsäure beobachteten Vorgängen verhalten sich die Metallresinate.

Trocknes Kalksalz oder Kalkharzseife, wie solche durch Fällung der Natronharzseife mittelst Chlorkalziums in nicht zu verdünnter Lösung entsteht, mischt oder feuchtet sich nur schwer beim Verreiben mit Wasser bzw. Violettlösung. Besser ist es, das trockene Kalksalz bzw. Kalkharzseife zum Zweck besseren Anfeuchtens für 1 g mit 5 ccm Wasser und 2,5 ccm Alkohol zu verreiben. Die durch den Alkoholzusatz gut angefeuchtete Paste wurde durch 4 ccm Violettlösung, die mit 20 ccm Wasser verdünnt war, angefärbt. Beim Abfiltrieren erhält man ein kaum gefärbtes Filtrat, ebenso läßt sich durch nachfolgendes Auswaschen kein Farbstoff entfernen. Die Ausbeute des lebhaft und tief gefärbten Produkts beträgt etwa 1 g. Der Violettzusatz kann bis 8 ccm gesteigert werden, wodurch die Grenze der Aufnahmefähigkeit für 1 g Kalkharzseife erreicht zu sein erscheint, da bei Anwendung von z. B. 10 ccm Violettlösung stark gefärbte Filtrate erhalten werden. Diese sind also nicht die Folge einer Wasserunechtheit des Farblack, sondern eines Ueberschusses an Farbstoff. Mag auch hier eine teilweise Ueberfärbung eingetreten sein, die

sich unter Umständen beim Auswaschen durch die mehr oder minder gefärbten Filtrate zu erkennen gibt, der Hauptsache nach ist der gebildete Farblack als harzsaures Salz der Violettbasis unlöslich. Die glatte Reaktion zwischen Kalkharzsalz auf der einen Seite und salzsaurer Violettbasis auf der anderen zeigt die Bildung des harzsauren Violetts unzweifelhaft an, es zeigt aber auch mit Sicherheit, daß die sog. Kalkharzseife alkaliärmer, hier in diesem Falle erdalkaliärmer sein muß, als die als Ausgangsprodukt verwendete Natronharzseife, welche letztere erst einer Behandlung mit Säuren bedarf, um wie das Kalksalz für das Violett aufnahmefähig zu werden. Mit anderen Worten: Natronharzseife und Kalkharzseife sind nicht das Natron- bzw. Kalksalz einer und derselben Substanz. Darin mag der unregelmäßige Verlauf, der beim Fällen der Natronharzseifenlösung, namentlich mit einem Ueberschuß kalkhaltigen Wassers, seine Erklärung finden.

Noch mehr vereinfacht sich die Verwendung des Kalksalzes zur Darstellung des Farblackes, wenn die Kalkharzseife direkt als frisch hergestellte Paste mit Violettlösung behandelt wird.

Das vorher vom Kalkresinat Gesagte läßt sich ohne weiteres auf die entsprechende Tonerdeverbindung übertragen, wenn bei Anwendung von 20 ccm Harzseifenlösung und 50 ccm destillierten Wassers letztere durch 5 ccm einer entsprechend starken Alaunlösung gefällt wird. Die entstandene Tonerdeharzseife oder besser das Tonerderesinat wurde von neuem mit Wasser angerührt und mit 6 ccm Violettlösung versetzt. Die Umsetzung erfolgt wie bei der Kalkresinatlackbildung, doch scheinen schon 6 ccm der Farbstofflösung die Grenze zu bilden, da bei 8 ccm derselben ein gefärbtes Filtrat zu beobachten ist. Die Ausbeute beträgt wie vorher 1 g. Das Präparat war besonders, namentlich als ungetrocknete Paste, stark gefärbt. Wird letztere mit Wasser dünn angerührt auf Tapetenpapier gestrichen, so wurde ein satter und schöner Anstrich erhalten, bei dem keinerlei Durchschlagen zu bemerken war.

In gleicher Weise werden andere Metallsalzlösungen, wie Zinkvitriol, Bleizucker usw., anzuwenden sein.

In den durch Metallresinate erhaltenen Farbstofffällungen oder Ausfärbungen sind unschwer die Resinatlackfarbstoffe der zweiten Phase zu erkennen, die also aus dem Zustande als Suspensionen, als Farblacke der ersten Phase, sich in die eigentlichen harzsauren Salze des Violetts umgewandelt haben. Die Veränderungen, die

ein Kolloid erleiden kann, bestehen in erster Linie in der Aenderung seines Dispersitätsgrades, der entweder molekulardispers oder grobdispers werden kann. Im gegenwärtigen Fall bedeutet die Aenderung eine solche im letzteren Sinne verlaufend, wobei die mit einer Variation des kolloiden Zustandes beobachtete Aenderung des Dispersitätsgrades, eine Aenderung der Formart und wahrscheinlich auch eine solche des Hydrationszustandes eingetreten ist. Wie bei einer Stärkelösung, mit der das Kolophonium überhaupt viel Gemeinsames hat, können die kolloiden Teilchen spontan einen Teil ihres gebundenen Wassers abgeben und sich zu größeren Komplexen vereinigen.

### $\gamma$ -Ammoniakharzseife.

Rein äußerlich betrachtet, tritt die kolloide Natur wohl am meisten bei der  $\gamma$ -Ammoniakharzseife hervor, da diese wie die Gallerten, bei einem hohen Wassergehalt, der oft bis zu 96 Proz. beträgt, die Eigentümlichkeit der Formbeständigkeit zeigen.

Es ist wohl ohne Frage der hohe Wassergehalt der lebendigen organischen Substanz dem Gehalt an Gallerten, namentlich an Plasmakolloiden, zuzuschreiben. Unter dem Einfluß von Basen, Säuren und Salzen ist dieser Wassergehalt erheblichen Schwankungen unterworfen. Die Ursachen der Wasserbindung und die namentlich bei den dem Organismus entnommenen Emulsoiden beobachteten Schwankungen hinsichtlich des Wassergehalts gehören dem Gebiet der Kolloidchemie an.

Gegenüber diesem durch die vorhergehenden Ausführungen gekennzeichneten Problem ist es nun interessant, daß wir in der  $\gamma$ -Ammoniakharzseife, und zum Teil auch in Natronseife, eine Substanz besitzen, die als solche weder im tierischen noch pflanzlichen Organismus zu finden ist, vielmehr ein Kunstprodukt ist, allerdings aus der dem Pflanzenorganismus entnommenen Kolophoniumsubstanz, die hinsichtlich ihrer kolloiden Natur, namentlich durch den schwankenden Wassergehalt, vor allem durch eine den Gallerten zukommende Formbeständigkeit, bei hohem Wassergehalt, ausgezeichnet ist. Geringer Zusatz von Kochsalz und Alkali vermag die Konsistenz dieser Gallerten zu ändern und damit auch den Wassergehalt.

Die sich in allem kennzeichnende Ähnlichkeit der Ammoniakharzseife mit den Gallerten usw. wird durch die Möglichkeit, als Ausgangssubstanz eine jedes kolloiden Charakters entbehrende und daher auch wasserfreie Substanz, nämlich die

$\gamma$ -Abietinsäure zu wählen, ganz besonders interessant, weil mit der Bildung der  $\gamma$ -Ammoniakharzseife, wie bei der  $\gamma$ -Natronharzseife schon beschrieben, gleichzeitig mehrere nicht ganz undurchsichtige und daher verfolgbare Prozesse zu beobachten sind, wie die Umwandlung in den kolloiden Zustand unter gleichzeitiger Wasseraufnahme und ferner die Bildung einer starksauren Harzsubstanz, deren Ammoniaksalz der vorher beschriebenen Gallerten Charakter trägt. Daß diese  $\gamma$ -Alkaliharzseifen zur Bildung von Suspensoiden neigen, haben wir vorher an den bei der Abscheidung der Resinatlackfarbstoffe verbleibenden fluoreszierenden Filtraten nach zweijährigem Stehen gesehen.

Die  $\gamma$ -Ammoniakharzseife gleicht in vieler Beziehung der  $\gamma$ -Natronharzseife. Es sind aber namentlich zwei Punkte, die als wesentliche Unterschiede hervorzuheben sind. Während sich die  $\gamma$ -Natronharzseife als wässrige Lösung unzersetzt kochen läßt, findet unter Umständen im gleichen Fall bei der  $\gamma$ -Ammoniakharzseife eine Zersetzung statt, die namentlich für die Abscheidung der später zu besprechenden,  $\beta$ -KLW-Harzsäure von einer gewissen Bedeutung ist. Ferner scheidet sich die Ammoniakseife, bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen, in Form einer steifen Gallerte ab, die, wie ich schon vorher hervorhob, den kolloiden Charakter der  $\gamma$ -Alkaliharzseifen auch äußerlich in die Augen fallen läßt. Gleichzeitig wird durch diese Art der Abscheidung die Gleichartigkeit einer Reihe von Substanzen in chemischer Beziehung angezeigt, trotz ihrer physikalischen Verschiedenheit in bezug auf Schmelzpunkte und der äußeren Form, mit der diese Substanzen als amorphe oder mehr oder minder kristallinische Präparate erhalten werden. Zu dieser gehören der Reihe nach die  $\gamma$ -Pininsäure (Schmelzpunkt 75—76°), die Sylvinsäure (Schmelzpunkt 120—23°) und die sogenannte Malysäure (Schmelzpunkt ca. 135°).

Wir wissen, daß die erstere aus den wässrigen Lösungen der Alkaliharzseifen in Form eines gelatinösen Niederschlags gefällt wird, der nach dem Auswaschen als lufttrockne Substanz ein amorphes Pulver darstellt.

Mit diesem Resultat meiner Arbeit, wonach eine tiefschmelzende Substanz den Haupt- und charakteristischen Bestandteil des Kolophoniums bildet, stehen die Angaben einiger Forscher im Widerspruch, die aus dem Kolophonium kristallinische Substanzen vom Schmelzpunkt 135° isolieren konnten. Es sei nur an die sogenannte Malysäure erinnert, die Tschirch als Ausgangs-



material für seine Arbeiten benutzte (Tschirch, S. 661).

Der Widerspruch wird gelöst durch die wasserentziehende Wirkung des Alkohols, wie ich schon in früheren Ausführungen auseinandersetzte.

In der Tat übernimmt der Alkohol die Entfernung des in der gequollenen Kolophoniumsubstanz kolloid gebundenen Wassers.

Werden 25 g Kolophonium in Form großer durchsichtiger Stücke mit 25 ccm 90prozentigen Alkohols schnell verrieben, so tritt eine vollständige Lösung ein, namentlich wenn die Temperatur dabei 10° nicht übersteigt. Steigert man diese allmählich auf ca. 20—25°, so verwandelt sich die anfängliche Lösung in einen Brei, infolge ausgeschiedener grauweißer Substanz. Bringt man diesen nach ca. einhalbstündigem Stehen auf ein geräumiges trocknes Nesselfilter aus dickem Stoff, wobei das sirupdicke Filtrat Gelegenheit hat sich einzusaugen, so erhält man nach dem Auswaschen mit ca. 5 ccm Alkohol, nachfolgendem Abquetschen und Pressen zwischen dicken Lagen von Zeitungspapier 9,5—10 g einer bei 120—124° schmelzenden Substanz KA (Sylvinsäure).

Etwas schneller gelingt die Herstellung dieser Substanz, wenn direkt mit Alkohol gearbeitet wird, der die Zimmertemperatur von ca. 25° besitzt.

Das sirupdicke alkoholische Filtrat betrug 24,5 ccm und wog 22 g (spez. Gew. 0,894). Daraus schieden sich nach 24 Stunden noch 0,5 g, nach 36 Stunden 0,2 g und nach 8—10 Tagen abermals 0,5 g dieser grauweißen Substanz KA ab. Diese nachträglich erhaltenen Mengen zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 120—123°.

Es ist für den Beobachter sehr schwer anzunehmen, daß diese Sylvinsäure in der Kolophoniumsubstanz bis zu 40 Proz. vorgebildet enthalten sein soll, namentlich wenn aus der Mutterlauge wesentliche Mengen der ursprünglichen Substanz vom Schmelzpunkt 74—76° zurückgewonnen werden können. Auch die so erhaltene Sylvinsäure muß als einheitlich betrachtet werden, denn bei einer Nachbehandlung derselben von 11,5 g mit 12 ccm Alkohol wurden 8,5 g vom gleichen Schmelzpunkt 122—123° erhalten. Diese ist gegenüber der ursprünglichen  $\gamma$ -Pininsäure als eine wasserärmere Harzsäure zu betrachten, die den letzten Rest von Wasser erst durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol in der Siedehitze verliert, und zwar infolge der Bildung schmieriger Substanzen unter großen Verlusten, wobei als Endprodukt die unveränderliche  $\gamma$ -Abietinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  entsteht. Die wasserent-

ziehende Wirkung des Alkohols wird einwandfrei nachgewiesen, wenn statt des Kolophoniums die daraus hergestellte  $\gamma$ -Pininsäure vom Schmelzpunkt 76—77°, deren Einheitlichkeit feststeht, verwendet wird.

Aus 4 g der frisch hergestellten Substanz wurden durch Behandlung mit 5 ccm Alkohol nach mehreren Stunden, unter Beobachtung gleicher Erscheinungen, 0,5 g Sylvinsäure vom Schmelzpunkt 122—123° erhalten, deren Elementaranalyse 75,27 Proz. C, 7,45 Proz. H und 17,29 Proz. O ergab.

Es bilden also  $\gamma$ -Pininsäure (Schmelzpunkt 76—77°), Sylvinsäure (Schmelzpunkt 122—123°) und die  $\gamma$ -Abietinsäure (Schmelzpunkt ca. 160°) eine Reihe von Substanzen, die einmal aus der gequollenen Stärke ähnlichen Grundsubstanz des Kolophoniums, der  $\gamma$ -Pininsäure, durch Wasserabgabe, umgekehrt, aus der wasserfreien, sozusagen absoluten Kolophoniumsubstanz, der  $\gamma$ -Abietinsäure, durch Wasseraufnahme entstehen. Alle drei bilden trocken mit verdünntem Ammoniak behandelt eine sirupdicke, emulsionartige Lösung, aus der nach einiger Zeit sich eine Gallerte bildet. Durch Kochsalzlösung wird diese Gallerte gefällt. Die daraus hergestellte Harzsäure ist für alle drei Substanzen dieselbe bei 76—77° schmelzende  $\gamma$ -Pininsäure.

Einen weiteren bemerkenswerten Unterschied zeigen diese drei Substanzen nach einiger Zeit hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte. Nur die Abietinsäure ist in bezug darauf unverändert geblieben, während die Sylvinsäure einen niedrigeren, die  $\gamma$ -Pininsäure einen höheren als früher zeigt. Die Ursache dieser Veränderungen ist in beiden Fällen dieselbe und auf die Bildung einer neuen, in Kalkwasser löslichen Harzsäure, vom Schmelzpunkt 100—105° zurückzuführen, wodurch der Schmelzpunkt der Sylvinsäure heruntergedrückt und derjenige der  $\gamma$ -Pininsäure erhöht wird.

Während sich der Schmelzpunkt der  $\gamma$ -Pininsäure von Tag zu Tag erhöht und nach Jahresfrist von 76—77° auf 84—90° gestiegen ist, ist derjenige der Sylvinsäure schon nach achtwöchigem Aufbewahren von 121—123° auf 116—119° gesunken, wobei schon bei 105° ein Zusammensintern zu einer hornartig durchscheinenden Masse zu beobachten war.

Mag immerhin die wasserfreie, auch nicht mehr umwandlungsfähige  $\gamma$ -Abietinsäure als die absolute Kolophoniumsubstanz gelten; die eigentliche Kolophoniumsubstanz wird jedoch erst durch den Eintritt kolloid gebundenen Wassers gebildet, welchen Vorgang man ebensogut mit

Polymerisation bezeichnen kann. Will man daher die  $\gamma$ -Pininsäure und noch mehr die viel umstrittene Sylvinsäure als eigentliche Harzsäuren nicht gelten lassen, so muß man sie als den Ausdruck kolloider Zustände, bzw. Polymerisationswirkungen auffassen.

Daraus ergibt sich nachstehendes Schema, welches die Beziehungen dieser Substanzen untereinander feststellt.

$\gamma$ -Pininsäure = 1. kolloider Zustand der  
1. Polymerisationswirkung;

Sylvinsäure = 2. kolloider Zustand oder  
2. Polymerisationswirkung;

$\gamma$ -Abietinsäure = absolute wasserfreie  
Kolophoniumsubstanz;

Malysäure = 3. kolloider Zustand oder  
3. Polymerisationswirkung.

Ueber die Ammoniakharzseife liegen nur wenige und unvollständige Angaben vor. Tschirch spricht in seinem großen Werk an irgendeiner Stelle von dem gelatinös sich abscheidenden Ammoniaksalz einer Harzsäure, um diese zu charakterisieren und von anderen bekannteren zu unterscheiden. Dann fand ich, daß derartige gelatinöse bis gallertartige Abscheidungen aus der  $\gamma$ -Pininsäure, der Sylvinsäure und der  $\gamma$ -Abietinsäure beim Schütteln mit verdünntem Ammoniak gebildet werden. Aus der Verschiedenheit der Zeit, mit der diese Abscheidungen erfolgten, glaubte ich, diese drei Substanzen unterscheiden zu können; auf alle Fälle sprach diese gemeinsame Reaktion für den gemeinsamen Untergrund und Ursprung derselben. Und in der Tat erstarrt eine alkoholische Kolophoniumlösung zu einer steifen Gallerte beim Eingießen in verdünntes Ammoniak. Zur Lösung eines etwa erbsengroßen Stücks Kolophonium oder einer Messerspitze von dessen Pulver, gebrauche ich 1 ccm Alkohol und behandle die so unter Kochen erhaltene Lösung mit 0,5—1 ccm konz. Ammoniaklösung, wie solche als technisches Ammoniak erhältlich ist, die vorher mit etwa 10—15 ccm destillierten Wassers verdünnt wurde. Die durch Schütteln erhaltene Lösung erstarrt in kurzer Zeit zu einer steifen Gallerte, so daß das benutzte Reagenzglas umgekehrt werden kann, ohne zu befürchten, daß sich dadurch die Substanz aus dem Gefäß entfernt.

Für die Herstellung größerer Mengen benutzt man am besten die einheitliche  $\gamma$ -Pininsäure, wie solche aus der  $\gamma$ -Natronharzseife abgeschieden werden kann. Werden 30 g einer frisch hergestellten und ausgewaschenen Paste der  $\gamma$ -Pinin-

säure mit 30 ccm destillierten Wassers angerührt und mit etwa 6—7 ccm käuflichen technischen Ammoniakes, also einem großen Ueberschuß, versetzt, so daß ein starker Geruch darnach wahrzunehmen ist, so erhält man nach kürzester Zeit, oftmals noch ehe die Durchrührung vollendet ist, die gebildete Ammoniakseife in Form der für diese charakteristischen steifen Gallerte. Diese nimmt eine mehr schmierseifenähnliche Beschaffenheit an, wenn allmählich etwas Kochsalzlösung zugefügt wird. Dann kann die Ammoniakseife auch abfiltriert werden und gleicht danach äußerlich sowohl, wie in ihrem sonstigen Verhalten der  $\gamma$ -Natronharzseife zum Verwechseln.

Wie ich schon früher kurz erwähnte, haftet der Kolophoniumsubstanz die Eigenschaft an, sich mit seinen Lösungsmitteln zu verbinden und dann in Form einer neuen Substanz mit neuen Eigenschaften aufzutreten. Zu diesen vom Kolophonium in seiner Verbindungsfähigkeit ausgezeichneten Substanzen gehört ganz besonders das Petroleum und der Petroleumäther, bzw. die diese zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungsfähigkeit kommt auch der  $\gamma$ -Natronharzseife zu, wenn diese mit der zehnfachen Menge Petroleum auf ca. 110 bis 120° erhitzt wird. Dabei entweicht reichlich Wasser und das Reaktionsgemisch erstarrt schließlich zu einer durchscheinenden farblosen Masse. Die Eigenschaften dieses „festen Petroleums“ sind durch einen hohen Gehalt an Petroleum gekennzeichnet, erkenntlich an der ruhenden Flamme, mit der diese Substanz verbrennt. Auch die  $\gamma$ -Ammoniakharzseife zeigt dasselbe Verhalten.

Durch die vorher beschriebenen Reaktionen ist die  $\gamma$ -Natron (Ammoniak) harzseife hinreichend charakterisiert, die ich nochmals übersichtlich zusammengestellt folgen lasse.

1. Die Bildung kolloider fluoreszierender Resinatlackfarblösungen, wenn eine nicht zu konzentrierte  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung mit einer verdünnten Methylviolett- oder Fuchsinlösung versetzt wird, die sich von den bisher erhaltenen Resinatlackfällungen durch ihre Anwendbarkeit in der Textilfärberei unterscheiden;

2. Verbindungsfähigkeit mit den Kohlenwasserstoffen des Petroleums beim Kochen;

3. Entstehung einer Trübung und Absetzen eines feinen weißen Niederschlages, wenn verdünnte Lösungen der  $\gamma$ -Natronharzseife in destilliertem Wasser längere Zeit stehen und schließlich

4. Vollbesitz gewisser den Alkaliharzseifen zukommenden Eigenschaften, als da sind:



a) Fällbarkeit der basischen Farbstoffe,  
b) Fällbarkeit einer Leim- und Brechweinsteinlösung und einer damit in Verbindung stehenden wenn auch geringen Gerbungsfähigkeit,

c) Fällbarkeit der Naphthole und deren Sulfosäuren unter Bildung von Harz-Naphtholdoppelverbindungen, die ihrerseits zur Darstellung von Resinatfarben (nicht Resinatlackfarben) durch Einwirkung von Diazo- oder Tetrazofarben benutzt werden können.

Die mit wenig destilliertem Wasser in der Wärme hergestellte, sirupartige Lösung ist lange Zeit haltbar. Auch die verdünnte Lösung läßt sich einige Tage unverändert aufbewahren, um sich bei längerem Stehen zu trüben und einen fein n weißen Niederschlag abzusetzen. Aber worauf es ganz besonders ankommt, sie läßt sich, wie die auf gleiche Weise frisch hergestellte verdünnte Lösung der nachstehenden  $\gamma$ -Ammoniakharzseife ohne Zersetzung kochen. Die Haltbarkeit der  $\gamma$ -Natronharzseife, wie diese als schmierseifenähnliche Substanz erhalten wird, ist keine unbegrenzte. Schon nach einem Jahr lassen sich Veränderungen wahrnehmen. Selbst in verschlossener Flasche aufbewahrt nimmt die schwach gelblich gefärbte Harzseife eine bräunliche Farbe an und wird durch Umlösen aus verdünnter Sodalösung in zwei Teile zerlegt. Aus der in bekannter schmierseifenartig abscheidenden  $\gamma$ -Natronharzseife wird eine bei ca. 86—88° schmelzende Reinsäure erhalten, während aus dem sodahaltigen Filtrat eine bis 145° schmelzende nahezu vollständig in Leitungswasser unlösliche Substanz in nicht unerheblicher Menge isoliert bzw. durch Salzsäure gefällt wurde, welche die während eines Jahres beim Aufbewahren erlittene Veränderung darstellt.

Auf Zusatz von Metallsalzlösungen, wie Chlorkalzium-, Zinksulfat-, Alaun-, Bleizuckerlösungen fallen weiße, bei Anwendung von Kupfervitriollösung blaugrüne Niederschläge, die nicht einheitlicher Natur sind und den Namen „Seifen“ nicht verdienen und daher besser mit „Resinate“ bezeichnet werden.

**Kalkresinat.** Der auf Zusatz einer Chlorkalziumlösung zu einer Lösung der  $\gamma$ -Natronharzseife (oder Ammoniakseife) fallende Niederschlag ist näher untersucht worden und erwies sich nur zum Teil als alkohollöslich. Aus 100 g  $\gamma$ -Natronharzseife in 10 Liter Wasser gelöst und so viel Chlorkalziumlösung versetzt, daß nach 24 stündigem Stehen in dem klaren Filtrat weder durch Schütteln noch durch Chlorkalzium-

lösung eine Fällung oder Trübung entstand. Die Ausbeute betrug 62 g. Die alkoholische Lösung läßt sich stark konzentrieren und die daraus mittelst Salzsäure abgeschiedene Harzsäure erwies sich durch ihren höheren Schmelzpunkt (85—87°) als verschieden von der unten beschriebenen, bei 75—76° schmelzenden und auf gleiche Weise aus einer  $\gamma$ -Natron (Ammoniak)-harzseifenlösung abgeschiedenen  $\gamma$ -Pininsäure. Sehr charakteristisch für das Kalkresinat sind die flächenartigen Gebilde, die aus dem Filtrat der anfänglichen Fällung beim Schütteln erhalten werden. Einen weniger lassenden Rückstand beim Lösen in Alkohol zeigt das Kalkresinat, wenn es durch Verdünnen mit kalkhaltigem Leitungswasser hergestellt wird. Für die Technik ergibt sich daraus die Nutzenanwendung, nur durch Behandlung mit Soda in der Siedehitze enthärtetes Wasser anzuwenden, wenn die seifenartige Beschaffenheit der Harzseifen vollkommen ausgenutzt werden soll; im anderen Falle hat man stets mit einem Gehalt an Kalkresinat zu rechnen. Eigentümlicherweise ist der größte Teil des auf irgendeine Weise erhaltenen Kalkresinats in Petroleum bei höherer Temperatur löslich. Damit in Verbindung steht die Beobachtung, daß der durch Soda wahrnehmbare Kalkgehalt, der durch Behandlung mit Alkohol aus dem Kalkresinat erhaltenen Lösung nicht sehr groß, eigentlich genauer gering ist, so daß Kalkabspaltungen bei der Alkohol- und Petroleumbehandlung nicht ausgeschlossen sind. Bei der nachfolgenden Destillation zeigt der bei ca. 340° erhaltene Destillationsrückstand, der in der Kälte eine spröde, leicht zerreibbare Masse bildet, die Fähigkeit, sich in der bei 250—300° bei der Destillation des Petroleums erhaltenen Fraktion leicht in der Wärme zu lösen, um beim Erkalten zu einer kautschukähnlichen Substanz zu erstarren, die möglicherweise für Imprägnierzwecke der Gewebe oder zum Isolieren von Metall und Glas Verwendung finden kann.

Werden 10 g der vorher erwähnten Kalksubstanz mit ca. 100 ccm Petroleum angerührt, so tritt, bis auf ca. 0,5 g Rückstand, vollständige Lösung ein, die bei der nachfolgenden Destillation insofern wesentlich verschieden von derjenigen ist, die in gleicher Weise mit der Kolophonumpetroleumlösung angestellt wird, als es großer Anstrengungen, d. h. hoher Temperaturen bedarf, um eine Harzölbildung einzuleiten. Ueberhaupt sind die Destillate nach 325—340° (früherer „leichter Balsam“) nur in geringer Menge zu bemerken, nicht nur, weil das Kalksalz als solches nicht flüchtig ist, sondern auch

eine bestimmte Menge hochsiedender Kohlenwasserstoffe zurückhält, die bei der hohen Temperatur tiefer in die Kolophoniumsubstanz bzw. in dessen Kalksalz eingreifen.

Gießt man den nach dem Erreichen der Temperatur  $340 - 345^\circ$  hinterbleibenden Destillationsrückstand aus, so erhält man, je nach der Menge des angewandten Petroleums 3—5 g einer rotbraunen Substanz, die in hervorragendem Maße die Fähigkeit besitzt, in augenfälliger Weise hochsiedende Kohlenwasserstoffe zu absorbieren. Mit der etwa 15—20fachen Menge (dem Volumen nach) der bei  $275 - 300^\circ$  siedenden Fraktion aus Petroleum übergossen und durch Erhitzen gelöst, entsteht eine braune Lösung, die beim Erkalten zu einer kautschukähnlichen Masse erstarrt, die aber keine Festigkeit besitzt, ähnlich der Gelatine. Wird eine größere Menge der Fraktion zur Lösung angewendet, so erstarrt die Lösung gallertartig. Aber bei längerem Stehen scheidet sich doch wieder die vorher erwähnte kautschukähnliche Masse ab, zum Zeichen, daß sich ein bestimmtes Verhältniß zwischen dem neuen Körper und den Kohlenwasserstoffen stabilisiert.

Auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe verhalten sich ähnlich. Mit Benzol und Nitrobenzol z. B. erhalte ich vaselinähnliche Substanzen. Die Benzolsubstanz gibt schon beim Stehen das Benzol wieder ab, und es hinterbleibt die Ausgangssubstanz in Form eines spröden, leicht abreibbaren Belags.

Die bisher angeführten Beispiele schließen wohl jeden Zweifel an der Verbindungsfähigkeit der Kolophoniumsubstanz namentlich gegenüber den Kohlenwasserstoffen des Petroleums aus.

In einwandfreier Weise jedoch wird der Beweis durch das Verhalten des Natronsalzes der  $\gamma$ -Pininsäure, der  $\gamma$ -Natronharzseife geführt, welches beim Kochen mit der etwa zehnfachen Menge Petroleum, wobei eine Temperatur von ca.  $110 - 115 - 120^\circ$  erreicht wird und reichlich Wasser entweicht, zu einer durchscheinenden farblosen Masse erstarrt, die bei Anwendung eines passenden Gefäßes, z. B. eines Reagenzglases, vollkommen aus diesem als Pfropfen herausgehoben werden kann. Bringt man dieses „feste Petroleum“ auf einen Glasrichter ohne Filter, so tropft anfangs das in geringer Menge vorhandene überschüssige Petroleum ab. Später aber wird gebundenes Petroleum abgegeben und das Volumen der festen Substanz schrumpft immer mehr zusammen, bis schließlich eine seifenartige, dem Natronsalz der  $\gamma$ -Pininsäure ähnliche Masse zurückbleibt. Saugt man aber

die Reaktionsmasse ab, wobei mit Vorteil der Konus in Gestalt eines kleinen trockenen Nesselfilters gewählt wird, so erhält man eine gelbliche durchscheinende Substanz, die sich zwar etwas feucht anfühlt, stets nach Petroleum riecht und demgemäß stets einen Öelfleck hinterläßt, wenn sie mit Papier in Berührung kommt, sich aber sonst ohne Zersetzung in offenen Gefäßen aufbewahren läßt.

Da die tiefsiedenden benzinähnlichen Fraktionen für diese Reaktionen versagen, vermutlich weil die Temperatur  $115^\circ$  nicht erreicht werden kann und ebenso die um  $300^\circ$  siedenden Anteile wohl das Natronsalz lösen, aber nicht abscheiden, so wurde mit Vorteil ein Petroleumdestillat gewählt, welches von ca.  $170 - 250^\circ$  siedete, wie ich es gelegentlich meiner Arbeiten häufig erhielt.

Werden nun 100 ccm dieses Destillats zunächst mit 2,5 g des Natronsalzes der  $\gamma$ -Pininsäure ( $\gamma$ -Natronharzseife) bis ca.  $120 - 128^\circ$  erhitzt, so tritt schon bei  $115^\circ$  die Ausscheidung ein, und die Mischung wird dick. Es ist nicht gut, bei dieser Temperatur die dick gewordene Masse zu verrühren, da sie sich dadurch wieder verflüssigt, um bei weiterem Erhitzen wieder zu erstarren. Es empfiehlt sich daher, das Reaktionsgemisch sich abkühlen zu lassen und vor allem das Gefäß so zu wählen, daß nach der Ausflußöffnung zu, wie beim Erlenmeyer-Kolben, eine Verengung eintritt, die das Zerkleinern, am besten durch Zerschneiden mittelst eines Messers, notwendig macht. Die abgesaugte Masse (NAP) betrug ca. 42 g und das abgesaugte Filtrat 70 ccm. Durch weitere Behandlung mit 1,5 g, 3 g, 5 g, in Summa 10 g Natronseife wurden die Filtrate auf 50, 25 und 12,5 ccm, durch weitere probeweise Behandlung mit 1 g Natronseife auf 8 ccm reduziert. Die abgesaugte NAP-Masse betrug 83 g, in welchen auf 10 g Natronseife ca. 87,5 ccm Petroleum (= 61 g bei 0,7 spez. Gew.) enthalten sind. Die Rechnung stimmt nicht so ganz. Das mag zum Teil daran liegen, daß bei dieser Erstlingsarbeit manches verloren ging, dann aber scheint die Absorptionseigenschaft der zuletzt angewandten Natronseife nicht mehr so intensiv zu sein oder besser gesagt, die später erhaltenen Filtrate eignen sich nicht mehr für diese Reaktion. Das zeigt schon äußerlich das Aussehen der NAP-Substanz, die anfangs krümeliger Natur ist, später aber ein schmieriges Aussehen zeigt. Trotzdem muß besonders hervorgehoben werden, daß die Destillationsergebnisse sowohl des ursprünglich zur Verwendung gelangenden Petroleumdestillats,



wie die der zuletzt erhaltenen 12,5 bzw. 8 cm des letzten Filtrats, ferner des Petroleums, welches die NAP-Substanz bei hoher Temperatur entläßt, ziemlich übereinstimmend waren. Die ersten Tropfen wurden bei ca. 160 – 170° erhalten, die letzten bei ca. 270°.

Eine Trennung hochsiedender, sich nicht an der Reaktion beteiligender Fraktionen von den tiefer siedenden, sich als NAP-Substanz abscheidenden Anteilen scheint demnach ausgeschlossen.

Dies bestätigte sich, als statt des Petroleumdestillats für 10 g Natronsalz 100 cm Petroleum angewendet wurden. Die Temperatur wurde bei der nachfolgenden Destillation auf 305 – 310° erhöht, sonst aber Gleichartigkeit der hier in Betracht kommenden Produkte, wie vorher beobachtet.

Um bei der Darstellung der NAP-Substanz ein Springen des angewandten Glasgefäßes zu vermeiden, ist es nötig, bei gelindem Erwärmen auf dem Drahtnetz durch Agitation mittelst eines flachen Holzstabes oder einer starken Feder die vorherige Lösung des Natronsalzes zu bewirken und danach erst auf 115 – 120° zu erhitzen, ohne viel zu rühren. Ist bei 115°, dem Beginn der NAP-Ausscheidung, noch ungelöstes Natronsalz vorhanden, so ist ein Springen des Gefäßes die sichere Folge.

Die Eigenschaften des „festen Petroleums“ sind durch dessen hohen Gehalt an Petroleum gegeben. Es ist brennbar, und zwar anfangs mit rußender Flamme. Dabei ist, wie es nach gelegentlichem Springen des Gefäßes eintrat, die hohe Temperatur des mitverbrennenden überschüssigen Petroleums nicht imstande, die Form des NAP zu ändern. Dasselbe brennt ruhig fort, nachdem das außen befindliche Petroleum längst verbrannt ist.

Preßt man die Substanz in eine Röhre, so verbrennt sie mit wenig rußender Flamme, wobei allerdings ein Teil des absorbiert gewesenen Petroleums nach unten in die Röhre abfließt. Es ist schon erwähnt worden, daß die NAP-Substanz ihr gebundenes Petroleum bei hoher Temperatur nahezu vollständig abgibt. Wird diese Operation im Destillierkölbchen ausgeführt, so hinterbleibt eine schmierige, grauweiße Substanz, während die außerhalb des Kölbchens erhaltenen Verbrennungsrückstände mehr aschenartig, also fester sind. Steigert man die Temperatur auf ca. 340°, wobei der Destillationsrückstand von neuem schmilzt, so zeigt eine Lösung des so erhaltenen Reaktionsproduktes in der Petroleumfraktion 275 – 300° genau

die selben Erscheinungen, wie die anfangs vom Kalksalz erwähnten. Nach dem Erkalten wurde eine kautschukähnliche, vielleicht mehr gelatineartige Masse erhalten, die aber die gebundenen Kohlenwasserstoffe beim Stehen an der Luft zum Teil wieder abgibt und schmierig wird, während im geschlossenen Gefäß dies nicht geschieht. Der ungehinderte Zutritt von Luft mag wohl die leichter flüchtigen Anteile fornehmen und durch allmähliches Anreichern der höher siedenden Oele zum Zerfließen beitragen.

Auch das vorher beschriebene gelatinöse Ammoniaksalz (Ammonseife des Kolophoniums) löst sich in der ca. zehnfachen Menge Petroleum beim Erhitzen unter Wasserabgabe, ohne daß jedoch bei 115 – 120° eine Ausscheidung erfolgt. Erst beim Erkalten tritt diese ein. Das Petroleumanlagerungsprodukt ist also leichter löslich als NAP; es bildet eine ähnliche Substanz, die aber mehr durchscheinend ist, als jenes.

Zum Schluß bemerke ich, daß auch die Kali- und Natronseifen der Fettsäuren beim Erwärmen mit Petroleum zur Abscheidung fester Produkte neigen, die aber nicht entfernt mit denjenigen zu vergleichen sind, die aus den Kolophoniumseifen entstehen und der eigentlichen Natur des Kolophoniums ihre Entstehung verdanken.

Immerhin findet durch diese gemeinsame auf kolloider Grundlage beruhende Reaktion eine Berührung der Seifen aus Produkten des Tier- und Pflanzenkörpers statt.

Aus diesen eingehenden Ausführungen geht die kolloide Natur der  $\gamma$ -Natronharzseife überzeugend hervor. Diese lassen sich in folgenden Punkten kurz zusammenfassen:

1. Die  $\gamma$ -Natronharzseifen und im allgemeinen die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen stellen Substanzen in hoch kolloiddisperser Verteilung dar.

2. Letztere wird durch die sogenannten Resinatlackfarbstoffe der 1. Phase, die beim Vermischen der wässrigen Lösungen von  $\gamma$ -Natronharzseife und den basischen Teerfarbstoffen, wie Methylviolett und Fuchsin — in Form einer stark fluoreszenzartigen Reflex zeigenden Lösung erhalten werden — angezeigt.

3. Die in kolloiddisperser Lösung befindlichen feinen Teilchen zeigen, zum Unterschied von der molekulardispersen Lösung der basischen Teerfarbstoffe, ihre suspensoide Unlöslichkeit, daher ihren Charakter als äußerst feine kolloide Suspension durch einen, nur im reflektierenden Licht entstehenden Reflex an, der in der Ge-

samtheit den Eindruck einer Fluoreszenzerscheinung annimmt.

4. Diese in kolloider Lösung befindlichen Resinatlackfarbstoffe sind daher geeignet, auch ohne Ultramikroskop den Charakter einer suspensoiddispersen Lösung, zum Unterschied einer gewöhnlichen, molekulardispersen, aufs überzeugendste zu demonstrieren.

5. Weitere Belege bietet deren Unfähigkeit, auf eine erstarrte dreiprozentige Gelatinelösung geschichtet zu diffundieren<sup>4)</sup>, während eine molekulardisperse Methylviolettlösung schon nach einigen Tagen in das Innere der Gelatinelösung gedrungen ist.

6. Die suspensoiddispersen Lösungen der Resinatlackfarbstoffe sind unzersetzbar aufzubewahren und zeigen dementsprechend nach ca. 2 Jahren gegen anfangs ein unverändertes Verhalten. Unter dem Mikroskop, bei ca. 900facher Vergrößerung betrachtet, stellen sich die feinen emulsoiden Teilchen als winzige kokkenähnliche Gebilde dar, die in hervorragender Weise die Brown'sche Bewegung zeigen.

7. Dagegen haben die aus konzentrierten Lösungen sich bildenden und daher abscheidenden festen Farbstoffe, zum Teil wenigstens ihren hochkolloiddispersen Charakter verloren. Eine alkoholische Lösung zeigt nur wenig fluoreszenzartigen Reflex und zeigt in Wasser oder verdünnte  $\gamma$ -Natronharzseifenlösung gegossen, die Resinatfarbstofflacke der 2. Phase an, die sich in Form einer fluoreszenzlosen, aber immer noch eine feine Emulsion bildenden, feinen Niederschlag ausscheiden und schließlich absetzen.

8. Wie durch die Zeit werden die Farbstoffe der 1. Phase durch eine ganze Reihe von Substanzen, wie Kochsalz, namentlich aber durch Metallsalzlösungen ihres erstphasigen, kolloiddispersen Charakters entkleidet und verwandeln sich in die weniger hochdispersen, aber immer noch eine feine Suspension bildenden Resinatfarblackstoffe der 2. Phase.

9. Letztere sind Körperfarben, erstere, die der 1. Phase, für die Textilfärberei benutzbare Farbstoffe, deren kochendheiße Nachbäder bis auf die letzten Spuren ihren erstphasigen, suspensoiddispersen Charakter wahren.

10. Auch die aus den  $\gamma$ -Alkaliharzseifen mittelst Salzsäure erhaltliche  $\gamma$ -Pininsäure ist durch basische Farbstoffe färbungsfähig und zeigt demnach auf Grund ihrer kolloiden Natur

den Charakter der hier zum Vergleich kommenden Textilfaser und die tierische Haut, die als typische Gele oder Gelgemenge gelten.

11. Aus alledem geht unzweifelhaft hervor, daß die Umwandlung der Resinatlackfarbstoffe der 1. Phase in solche der 2. Phase in einer Aenderung des Dispersitätsgrades beruht. Möglicherweise ist damit eine Dehydratisierung verbunden, wobei die kolloiden Teilchen spontan das in ihnen enthaltene Wasser abgeben und sich dabei zu größeren Komplexen vereinigen.

12. Diese Aenderung des Dispersitätsgrades ist aber nur durch die Vorstellung ermöglicht, daß die Ausgangssubstanz, die  $\gamma$ -Natron (Ammoniak)harzseife selbst eine Substanz von hochkolloiddisperser Natur sei.

13. Diese hochkolloiddispersen  $\gamma$ -Alkaliharzseifen aber werden durch kochende Behandlung der absoluten, jedes kolloiden Charakters entbehrenden  $\gamma$ -Abietinsäure mit Alkalien erhalten, wobei als bekannt vorauszuschicken ist, daß Alkalien dazu neigen, den verloren gegangenen kolloiddispersen Zustand wieder herbeizuführen.

14. Die hier beschriebenen Eigentümlichkeiten wiederholen sich bei Herstellung der  $\gamma$ -Ammoniakharzseife, die zudem noch den Charakter einer Gelatinelösung (Gallerte) annimmt.

15. Die Phasenänderung in bezug auf die Resinatfarblacke aber findet sein Analogon in den aus den  $\gamma$ -Alkaliharzseifen mittelst Metallsalzen erhaltenen Fällungen, den Metallresinaten.

16. Letztere, wie die  $\gamma$ -Alkaliharzseifen, ferner die  $\gamma$ -Abietinsäuren, die  $\gamma$ -Pininsäure, ja selbst die in einer späteren Abhandlung zu beschreibenden Umwandlungsprodukte, wie die  $\beta$ -Klw-Harzsäure und  $\beta$ -Pininsäure sind in hohem Grade befähigt, sich mit ihren Lösungsmitteln, namentlich mit den Kohlenwasserstoffen des Petroleums zu verbinden, wodurch eine Reihe auch technisch interessanter Produkte entsteht.

17. Welcher Art diese allgemeine Verbindungsfähigkeit ist, ob möglicherweise eine mit weit gesteckten Grenzen anzunehmende Adsorption vorliegt, läßt sich zurzeit nicht feststellen. Erinnert sei an die kristallisierende Kohlenwasserstoffverbindung der  $\gamma$ -Abietinsäure, die wahrscheinlich nicht kolloider Natur ist; ferner an die bekannte haftende Fähigkeit der Kolophoniumsubstanz, wonach sich diese an fast alle Körper, wie die Klette an den Rock hängt und dadurch befähigt wird, als Geigenharz verwandt zu werden.

<sup>4)</sup> Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden und Leipzig 1915), 6.



# Ueber das kapillaranalytische Verhalten von Filtrierpapieren.

## II. Mitteilung.

Von Richard Lucas (Gera, Reuß).

(Eingegangen am 24. Oktober 1917.)

A. Der kapillare Aufstieg von Flüssigkeiten in geschlossenen und offenen Gefäßen. In einer Arbeit gleichen Titels war vor kurzem<sup>1)</sup> über den kapillaren Aufstieg von Wasser in verschiedenen Filtrierpapieren berichtet worden, unter Zugrundelegung der Formel

$$s = K \cdot t^m,$$

wobei  $s$  die von der Flüssigkeit in der Zeit  $t$  zurückgelegte Aufstiegstrecke und  $K$  und  $m$  Konstanten bedeuten. Während die  $m$ -Werte für die verschiedenen Papiersorten nur wenig variierten, ergab sich für die kapillaren Geschwindigkeitskonstanten  $K$  ein inniger Zusammenhang mit den Filtriergeschwindigkeiten  $v$ ; die kleinste Konstante ( $K = 1,36$ ) hatte das extra harte Papier Nr. 602, die größte ( $K = 3,56$ ) das außerordentlich rasch filtrierende Papier Nr. 604.

Der absolute Wert der Konstanten  $K$  ist von verschiedenen Faktoren abhängig; vor allem erweist es sich als nötig — wie schon in genannter Arbeit betont —, die Verdunstung nach Möglichkeit auszuschließen. Hängt man beispielsweise einen Papierstreifen in ein offenes Gefäß, welches eine Flüssigkeit von niedrigem Siedepunkt, wie Azeton, Schwefelkohlenstoff oder dergleichen enthält, so kommt der kapillare Aufstieg infolge der großen Verdunstung schon wenige Zentimeter über dem Rande des Gefäßes zum Stillstand, während er in geschlossenen Gefäßen rasch ansehnliche Beträge erreicht. Aus diesem Grunde benutzte ich bei den nachfolgenden Versuchen einen Glaszylinder, der durch einen Gummistopfen vollkommen gasdicht abgeschlossen werden konnte. Auf der Unterseite des Stopfens befand sich in der Mitte eine Klemme, in die der 2 cm breite Papierstreifen festgeklemt und freihängend in die Flüssigkeit 4 cm tief eingetaucht wurde. Die Millimeterteilung wurde auf jedes Papier mit Bleistift eingezeichnet, die Zeiten wurden mittelst Stoppuhr bestimmt. Untersucht wurden die von Schleicher & Schüll in den Handel gebrachten Filtrierpapiere Nr. 602 extra hart; 602 hart; 597; 598 und 1450, da diese Sorten hinsichtlich ihres kapillaren Verhaltens hinreichende und annähernd gleiche Unterschiede

aufweisen. Bei der Untersuchung dieser in Wasser eingetauchten fünf Filterpapiersorten ergaben sich die nachfolgenden, in den Tabellen 1a — e zusammengestellten Resultate:

Tabelle 1a.

Papier Nr. 602 extra hart. ( $14^{\circ}$  R). Wasser.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	1,0 <sup>5</sup>	1,0	+0,0 <sup>5</sup>
2	1,4	1,4	0,0
3	1,7	1,7	0,0
4	1,9 <sup>5</sup>	1,9 <sup>5</sup>	0,0
5	2,1 <sup>5</sup>	2,2	-0,0 <sup>5</sup>
6	2,4	2,4	0,0
10	3,1	3,0 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>

$$m = 0,488, K = 0,9958.$$

Tabelle 1b.

Papier Nr. 602 hart. ( $14^{\circ}$  R). Wasser.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	1,5	1,4 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
2	2,1	2,0 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
3	2,5	2,5	0,0
4	2,9	2,9	0,0
5	3,3	3,2 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
6	3,6	3,6	0,0
10	4,5	4,6	-0,1

$$m = 0,500, K = 1,459.$$

Tabelle 1c.

Papier Nr. 597. ( $14^{\circ}$  R). Wasser.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	2,2 <sup>5</sup>	2,2 <sup>5</sup>	0,0
2	3,2	3,1	+0,1
3	3,7 <sup>5</sup>	3,8 <sup>5</sup>	-0,1
4	4,4 <sup>5</sup>	4,4 <sup>5</sup>	0,0
5	5,0	5,0	0,0
6	5,3 <sup>5</sup>	5,4 <sup>5</sup>	-0,1

$$m = 0,500, K = 2,230.$$

Tabelle 1d.

Papier Nr. 598. ( $13^{\circ}$  R). Wasser.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	2,6 <sup>5</sup>	2,6	+0,0 <sup>5</sup>
2	3,7	3,6 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
3	4,5	4,5	0,0
4	5,1	5,1	0,0
5	5,7 <sup>5</sup>	5,7	+0,0 <sup>5</sup>
6	6,2	6,2 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
10	7,9	8,0	-0,1

$$m = 0,488, K = 2,606.$$

<sup>1)</sup> R. Lucas, Koll.-Zeitschr. 21, 105 (1917).

Die nachfolgende Tabelle II, in der die  $m$ - und  $K$ -Werte bei geschlossenem und bei offenem Gefäß<sup>2)</sup> angegeben sind, zeigt, daß die Reihenfolge der Papiere dieselbe geblieben ist, daß jedoch die  $m$ -Werte im geschlossenen Gefäß durchweg größer, die  $K$ -Werte durchweg kleiner sind. Das bedeutet, daß die Geraden, die sich gemäß der Gleichung:

$$\log s = m \log t + \log K$$

bei graphischer Darstellung ergeben, durchweg steiler verlaufen, so daß aus der Ordinatenachse kleinere Stücke herausgeschnitten werden.

Tabelle Ie.

Papier Nr. 1450. (15° R). Wasser.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	4,1	4,1	0,0
2	5,6	5,6	0,0
3	6,8	6,7 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
4	7,6	7,7	-0,1
5	8,5	8,5 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
6	9,2	9,1	+0,1

$$m = 0,456, K = 4,095.$$

Tabelle II.

Nummer des Papiers	Offenes Gefäß		Geschlossenes Gefäß		Offenes Gefäß m . K	Geschlossenes Gefäß m . K	Differenz
	m	K	m	K			
602 extra hart	0,404	1,36	0,488	0,996	0,551	0,486	-0,06
602 hart	0,435	1,71	0,500	1,459	0,774	0,730	-0,14
597	0,394	2,70	0,500	2,230	1,064	1,115	+0,05
598	0,414	3,08	0,488	2,606	1,252	1,272	+0,02
1450	—	—	0,477	4,095	—	1,867	—

Berechnet man die Geschwindigkeit des kapillaren Aufstiegs nach Verlauf einer Minute, die rechnerisch durch das Produkt der beiden Größen  $m$  und  $K$  dargestellt wird (Tab. II), so erhält man in beiden Fällen annähernd gleiche Werte. Der kapillare Aufstieg erfolgt eben in der ersten Minute noch so rasch, daß eine mögliche Verdunstung nicht ins Gewicht fallen kann. Das Ergebnis zeigt aber auch wiederum, daß es nicht vorteilhaft ist, die Beobachtung auf große Zeiträume auszudehnen. Die Verdunstung hat eine Verminderung des  $m$ -Wertes und damit eine Vergrößerung des zugehörigen  $K$ -Wertes zur Folge. Da  $K$  die Steighöhe der jeweiligen Flüssigkeit nach Verlauf von einer Minute bedeutet, so wird ein Fehler umsomehr ins Gewicht fallen, je größer die Beobachtungsdauer ist und je größeres Bestreben die Flüssigkeit zeigt, zu verdampfen. Vergleicht man daraufhin die verschiedenen  $m \cdot K$ -Werte, die von Wo. Ostwald<sup>3)</sup> auf Grund der von Fr. Goppelsroeder mit dem Papier „Nr. 598 dick“ an verschiedenen organischen Flüssigkeiten angestellten Versuche sehr genau berechnet worden sind, so erkennt man, daß diejenigen Flüssigkeiten, welche einen extrem niederen  $m$ -Wert aufweisen (z. B. ist für Hexan  $m = 0,15$ , für Azeton  $m = 0,13$  bzw.  $0,04$ ), auch einen extrem hohen  $K$ -Wert besitzen (für Hexan ist  $K =$

11,28, für Azeton  $K = 15,1$  bzw.  $13,9$ ), und zwar sind dies durchweg Flüssigkeiten, die einen niedrigen Siedepunkt besitzen (Hexan 69° C, Azeton 56° C). Andererseits besitzt den größten  $m$ -Wert ( $0,49$ ) bzw. den kleinsten  $K$ -Wert unter den angeführten 44 Flüssigkeiten das Methyl-nonylketon, das von all diesen Flüssigkeiten wohl auch den höchsten Siedepunkt (etwa 225° C) aufzuweisen hat. Auch die für Wasser angegebenen Werte ( $m = 0,29$ ,  $K = 7,3$ ) erscheinen mir noch zu niedrig für  $m$ , bzw. zu hoch für  $K$ , da der von Goppelsroeder angestellte Versuch, der der Wo. Ostwald'schen Rechnung zugrunde liegt, sich auf die lange Beobachtungsdauer von 480 Minuten erstreckt und Goppelsroeder nicht mit gasdicht abgeschlossenen Räumen arbeitet.

<sup>2)</sup> Aus Tabelle IX der vorigen Arbeit (Koll.-Zeitschrift 21, 106, 1917) entnommen.

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl.-Heft II (1908).

B. Die relativen Porenweiten von Filtrierpapieren. Filtrierpapiere können als Systeme komplizierter, miteinander zusammenhängender Kapillarröhren aufgefaßt werden, deren Porenweite für ein bestimmtes Papier nahezu konstant ist und in denen die kapillare Aufstiegeschwindigkeit vornehmlich durch die innere Reibung und durch die Weite der Kapillarröhren bedingt ist. Berücksichtigt man, daß die Aufstiegskonstanten ein und derselben Flüssigkeit mit wachsender Durchlässigkeit der Papiere, also mit wachsender Weite der Kapillarröhren gleichfalls wachsen, so liegt es nahe, in den kapillaren Aufstiegskonstanten ein Maß für die Größe der kapillaren Räume zu erblicken.



Ogleich es sich hier um elastische, quellungsfähige Kapillaren handelt, die durch die umgebenden flüssigen Medien physikalische Veränderungen erfahren können, so erschien es doch, im Hinblick auf die Bedeutung damit zusammenhängender kolloid- und adsorptions-theoretischer Fragen, von Interesse, festzustellen, ob die Aufstiegskonstanten den Porenweiten — bzw. einer Potenz derselben — proportional sind.

Zur experimentellen Prüfung verwendete ich mit den genannten fünf Filtrierpapieren Glycerin, Anilin, Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff, Flüssigkeiten, die bezüglich ihrer inneren Reibung und ihres kapillaranalytischen Verhaltens bedeutende Unterschiede aufweisen. Bei den rasch steigenden Flüssigkeiten, Aether und Schwefelkohlenstoff, konnte die Beobachtungsdauer auf wenige Minuten beschränkt werden, bei den übrigen war eine längere Beobachtungsdauer — in einigen Fällen bis zu einer Stunde — notwendig. Die Versuchsergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen III—VI zusammengestellt.

Tabelle IIIa.

Papier Nr. 602 extra hart. (15° R). Glycerin.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe beobachtet	(s) in cm berechnet	Differenz
1	0,1	0,1 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
2	0,2	0,2	0,0
5	0,3	0,3	0,0
10	0,4	0,4	0,0
15	0,4 <sup>5</sup>	0,4 <sup>5</sup>	0,0
25	0,6	0,6	0,0
40	0,6 <sup>5</sup>	0,6 <sup>5</sup>	0,0
60	0,7 <sup>5</sup>	0,8	-0,0 <sup>5</sup>

$$m = 0,400, K = 0,1543.$$

Tabelle IIIb.

Papier Nr. 602 hart. (16° R). Glycerin.

5	0,4 <sup>5</sup>	0,4 <sup>5</sup>	0,0
10	0,6	0,6	0,0
20	0,8	0,8	0,0
40	1,1	1,1	0,0
60	1,3	1,3	0,0

$$m = 0,445, K = 0,2118.$$

Tabelle IIIc.

Papier Nr. 597. (15° R). Glycerin.

5	0,6 <sup>5</sup>	0,6 <sup>5</sup>	0,0
10	0,8 <sup>5</sup>	0,8 <sup>5</sup>	0,0
20	1,2	1,2	0,0
40	1,6 <sup>5</sup>	1,6 <sup>5</sup>	0,0
60	2,0	2,0	0,0

$$m = 0,466, K = 0,2974.$$

Tabelle III d.

Papier Nr. 598. (17° R). Glycerin.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe beobachtet	(s) in cm berechnet	Differenz
10	1,0 <sup>5</sup>	1,0 <sup>5</sup>	0,0
20	1,5	1,5	0,0
40	2,1	2,1	0,0
60	2,5 <sup>5</sup>	2,5 <sup>5</sup>	0,0

$$m = 0,488, K = 0,3455.$$

Tabelle IIIe.

Papier Nr. 1450. (15° R). Glycerin.

1	0,5	0,4 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
3	0,8	0,8	0,0
5	1,0	1,0	0,0
10	1,4	1,3 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
15	1,6 <sup>5</sup>	1,6 <sup>5</sup>	0,0
20	1,9 <sup>5</sup>	1,8 <sup>5</sup>	-0,1

$$m = 0,456, K = 0,4738.$$

Tabelle IVa.

Papier Nr. 602 extra hart. (16° R). Anilin.

1	0,8	0,7	+0,1
2	1,1	1,0	+0,1
3	1,4 <sup>5</sup>	1,4 <sup>5</sup>	0,0
5	1,6	1,6	0,0
10	2,3	2,3	0,0
15	2,8	2,8	0,0

$$m = 0,500, K = 0,7277.$$

Tabelle IVb.

Papier Nr. 602 hart. (17° R). Anilin.

1	1,0	1,0	0,0
2	1,4	1,4	0,0
3	1,8	1,7 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
4	2,0	2,0	0,0
5	2,2 <sup>5</sup>	2,2 <sup>5</sup>	0,0
6	2,4 <sup>5</sup>	2,4 <sup>5</sup>	0,0
10	3,2	3,1 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>

$$m = 0,500, K = 1,00.$$

Tabelle IVc.

Papier Nr. 597. (17° R). Anilin.

1	1,6 <sup>5</sup>	1,6	+0,0 <sup>5</sup>
2	2,2	2,2	0,0
3	2,7	2,6 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
4	3,1	3,0 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
5	3,4	3,4	0,0
6	3,7	3,7	0,0
10	4,6 <sup>5</sup>	4,7 <sup>5</sup>	-0,1

$$m = 0,477, K = 1,580.$$

Tabelle IVd.

Papier Nr. 598. (17° R). Anilin.

1	1,7	1,7	0,0
2	2,4	2,4	0,0
3	2,9	2,9 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
4	3,3	3,3 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
5	3,7	3,7	0,0
6	4,1	4,0 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
10	5,2 <sup>5</sup>	5,2	+0,0 <sup>5</sup>

$$m = 0,488, K = 1,695.$$

Tabelle IVe.  
Papier Nr. 1450. (17° R). Anilin.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	2,6	2,6	0,0
2	3,7	3,6 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
3	4,5	4,5	0,0
4	5,1 <sup>5</sup>	5,1 <sup>5</sup>	0,0
5	5,7	5,7 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
6	6,3	6,2 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
10	8,0	8,0 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>

$$m = 0,488, K = 2,617.$$

Tabelle Va.  
Papier Nr. 602 extra hart. (18° R). Aethyläther.

1	2,5 <sup>5</sup>	2,5 <sup>5</sup>	0,0
2	3,5 <sup>5</sup>	3,4	+0,1 <sup>5</sup>
3	4,1	4,0	+0,1
4	4,5	4,5	0,0
5	4,9	4,9	0,0
6	5,2 <sup>5</sup>	5,2 <sup>5</sup>	0,0

$$m = 0,404, K = 2,548.$$

Tabelle Vb.  
Papier Nr. 602 hart. (18° R). Aether.

1	3,3	3,3	0,0
2	4,5	4,5	0,0
3	5,4	5,3 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
4	6,1	6,1	0,0
5	6,7	6,7	0,0
6	7,1 <sup>5</sup>	7,3	-0,1 <sup>5</sup>

$$m = 0,445, K = 3,284.$$

Tabelle Vc.  
Papier Nr. 597. (15° R). Aether.

1	4,0	4,0	0,0
2	5,3	5,3	0,0
3	6,2 <sup>5</sup>	6,2 <sup>5</sup>	0,0
4	7,0	7,0	0,0
5	7,6	7,6	0,0

$$m = 0,404, K = 3,994.$$

Tabelle Vd.  
Papier Nr. 598. (13° R). Aether.

1	4,6	4,6	0,0
2	6,4	6,3	+0,1
3	7,5 <sup>5</sup>	7,5	+0,0 <sup>5</sup>
4	8,5 <sup>5</sup>	8,5 <sup>5</sup>	0,0
5	9,3 <sup>5</sup>	9,4 <sup>5</sup>	-0,1

$$m = 0,445, K = 4,612.$$

Tabelle Ve.  
Papier Nr. 1450. (18° R). Aether.

1	6,5	6,5	0,0
2	8,6 <sup>5</sup>	8,6	+0,0 <sup>5</sup>
3	10,2	10,1 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
4	11,4 <sup>5</sup>	11,4	+0,0 <sup>5</sup>
5	12,4	12,4 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
6	13,2	13,4	-0,2

$$m = 0,404, K = 6,499.$$

Tabelle VIa.  
Papier Nr. 602 extra hart. (18° R).  
Schwefelkohlenstoff.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (s) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	2,6 <sup>5</sup>	2,7	-0,0 <sup>5</sup>
2	3,6 <sup>5</sup>	3,6 <sup>5</sup>	0,0
3	4,4	4,3 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
4	5,0	4,9 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
5	5,4	5,4 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
6	5,8 <sup>5</sup>	5,9	-0,0 <sup>5</sup>

$$m = 0,435, K = 2,706.$$

Tabelle VIb.  
Papier Nr. 602 hart. (18° R).  
Schwefelkohlenstoff.

1	3,3	3,3	0,0
2	4,6	4,6	0,0
3	5,5 <sup>5</sup>	5,5 <sup>5</sup>	0,0
4	6,3 <sup>5</sup>	6,3 <sup>5</sup>	0,0
5	7,1	7,0 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
6	7,5 <sup>5</sup>	7,6 <sup>5</sup>	-0,1

$$m = 0,466, K = 3,319.$$

Tabelle VIc.  
Papier Nr. 597. (17° R). Schwefelkohlenstoff.

1	4,5	4,5	0,0
2	6,3	6,2	+0,1
3	7,5	7,4	+0,1
4	8,5	8,4	+0,1
5	9,3	9,3	0,0
6	10,0	10,1	-0,1

$$m = 0,445, K = 4,545.$$

Tabelle VId.  
Papier Nr. 598. (18° R). Schwefelkohlenstoff.

1	5,2	5,2 <sup>5</sup>	-0,0 <sup>5</sup>
2	7,2	7,2	0,0
3	8,6 <sup>5</sup>	8,6	-0,0 <sup>5</sup>
4	9,8	9,7 <sup>5</sup>	+0,0 <sup>5</sup>
5	10,8	10,8	0,0
6	11,6	11,7	+0,1

$$m = 0,445, K = 5,261.$$

Tabelle VIe.  
Papier Nr. 1450. (19° R). Schwefelkohlenstoff.

1	[7,2]	7,3 <sup>5</sup>	-0,1 <sup>5</sup>
2	9,7	9,7	0,0
3	11,5	11,4	+0,1
4	12,9	12,9	0,0
5	14,0 <sup>5</sup>	14,0 <sup>5</sup>	0,0
6	15,0	15,1	-0,1

$$m = 0,404, K = 7,337.$$

Während die m-Werte nur geringfügige Abweichungen voneinander zeigen und durchweg innerhalb der engen Grenzen von 0,4 bis 0,5 liegen, variieren die K-Werte bedeutend, nämlich zwischen 0,1543 für Glyzerin, Papier



Nr. 602 extra hart, und 7,337 für Schwefelkohlenstoff, Papier Nr. 1450.

Bildet man nunmehr die Quotienten der Aufstiegskonstanten zweier aufeinander folgender Papiere, so erhält man die in Tabelle VII zusammengestellten Zahlenreihen.

Tabelle VII.

	K <sub>602 hart</sub>	K <sub>597</sub>	K <sub>598</sub>	K <sub>1450</sub>
	K <sub>602 extra hart</sub>	K <sub>602 hart</sub>	K <sub>597</sub>	K <sub>598</sub>
Glyzerin . . .	1,4	1,2	1,2	1,4
Anilin . . .	1,4	1,6	1,1	1,5
Wasser . . .	1,4	1,5	1,2	1,55
Schwefelkohlenstoff . .	1,3	1,3	1,2	1,4
Aether . . .	1,2	1,4	1,2	1,4
Mittel:	1,3	1,4	1,2	1,4

In der Tat sind die Quotienten in einer jeden Vertikalreihe nahezu konstant und unabhängig von der Natur der aufsteigenden Flüssigkeit<sup>4)</sup>.

Die Aufstiegskonstanten sind somit den Porenweiten bzw. einer Potenz derselben proportional anzunehmen. Für zwei Papiere mit den Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  und den Porenweiten  $d_1$  und  $d_2$  gilt danach die Gleichung:

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^n$$

Setzt man die kleinste Porenweite (Papier Nr. 602 extra hart) = 1 und macht vorläufig die einfachste Annahme, daß der Exponent gleich 1 ist, so sind die Poren der vier aufeinander folgenden Papiere Nr. 602 hart, 597, 598, 1450 annähernd:

1,3; 1,9; 2,2 und 3,2.

Anstatt die Konstanten zweier aufeinander folgender Papiere miteinander zu vergleichen, kann man natürlich auch die Quotienten der entsprechenden Konstanten zweier aufeinander folgender Flüssigkeiten (Glyzerin-Anilin-Wasser-Aether-Schwefelkohlenstoff) miteinander vergleichen [Tabelle VIII]<sup>5)</sup>.

Tabelle VIII.

Papier-Nummer	$\frac{K_{\text{Anilin}}}{K_{\text{Glyzerin}}}$	$\frac{K_{\text{Wasser}}}{K_{\text{Anilin}}}$	$\frac{K_{\text{Aether}}}{K_{\text{Wasser}}}$	$\frac{K_{\text{Schwefelkohlenstoff}}}{K_{\text{Aether}}}$
602 extra hart	4,7	1,4	2,5	1,1
602 hart	4,7	1,5	2,2	1,0
597	5,3	1,4	1,8	1,1
598	4,9	1,6	1,8	1,1
1450	5,5	1,5	1,6	1,1
Mittel:	5,0	1,5	2,1	1,1

Die Quotienten in einer jeden Vertikalreihe sind wiederum nahezu konstant. Während die beiden Flüssigkeiten mit kleiner innerer Reibung, Aether und Schwefelkohlenstoff, sich kapillaranalytisch nahezu gleich verhalten (1:1,1), zeigt Anilin in jedem der fünf untersuchten Filtrierpapiere nach einer Minute eine etwa fünfmal höhere Steighöhe als das hochviskose Glyzerin.

C. Die Porengröße von Filtrierpapieren. Bei seinen Studien über die Durchlässigkeit von Ultrafiltern<sup>6)</sup> ermittelte H. Bechhold auch den Durchmesser der Kapillaren des auch von mir benutzten Filtrierpapiers Nr. 602 extra hart von Schleicher & Schüll, und zwar einerseits aus der Wasserdurchlässigkeit mit Hilfe des Gesetzes von Poiseuille, und andererseits durch Ermittlung des Druckes, der erforderlich ist, um Luft durch die Ultrafilter zu pressen. Auch noch zwei andere Papiere gelangten zur Untersuchung, das sehr harte Papier Nr. 566 von Schleicher & Schüll, und „gewöhnliches, dickes Filtrierpapier“ (0,43

mm dick) ohne nähere Angaben. Bei letzterem konnte nur die Wasserdurchlässigkeitsmethode angewendet werden, bei Nr. 602 extra hart dagegen beide Methoden. Bechhold gibt als Durchmesser an für 602 extra hart: 0,89 bis 1,3  $\mu$ , ermittelt mit Hilfe des Gesetzes von Poiseuille, bzw. 1,5 bis 1  $\mu$  ermittelt durch Luftblasen. Die Wasserdurchlässigkeitsmethode gibt einen mittleren Wert für weiteste und engste Poren, während die „Luftmethode“ nur die weiteren Poren kennen lehrt.

Da der kapillare Aufstieg um so rascher erfolgt, je weiter die Poren sind, so ist auch die abgelesene Größe der kapillaren Steighöhe, welche nach einer Minute erreicht wird, vor-

<sup>4)</sup> Faßt man die Kapillaren als Spalten und nicht als Röhren auf, so wird der Wert der Quotienten dadurch nicht geändert.

<sup>5)</sup> Ueber den Zusammenhang zwischen Aufstiegskonstanten, Oberflächenspannung und innerer Reibung wird an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>6)</sup> H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 328—342 (1908).

nehmlich durch die Größe der weitesten Poren in einem Papier bedingt. Die (größte) Porenweite des Papiers Nr. 602 extra hart würde dannach zu etwa  $1,5 \mu$  anzunehmen sein.

Danach würde sich ergeben als Porenweite für:

Nr. 602 extra hart	. . .	=	$1,5 \mu$
Nr. 602 hart	$1,5 \mu$ . $1,3$	=	$2,2 \mu$
Nr. 597	. . $1,5 \mu$ . $1,9$	=	$2,9 \mu$
Nr. 598	. . $1,5 \mu$ . $2,2$	=	$3,3 \mu$
Nr. 1450.	. $1,5 \mu$ . $3,2$	=	$4,8 \mu$

Von dem von Bechhold untersuchten Papier Nr. 566 stand mir nur eine kleine Probe

zur Verfügung; ich fand für dieses  $m = 0,500$ ,  $K = 1,042$ . Hieraus würde folgen für den Durchmesser

$$\frac{1,042 \cdot 1,5 \mu}{0,9958} = 1,6 \mu.$$

Im Einklang hiermit gibt Bechhold  $1,7 \mu$  als Porenweite für dieses Papier an.

Der von Bechhold für das „dicke Filtrierpapier“ als Porenweite angegebene Wert  $3,3 \mu$  deckt sich mit dem von Goppelsroeder bei allen seinen Untersuchungen und auch von mir benutzten Filtrierpapier „Nr. 598 dick“.

## Zur Hemmung der Bildung von Berlinerblau und anderer Reaktionen in $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen.

Von Josef Reitstötter (Wien).

(Eingegangen am 9. Oktober 1917.)

J. A. Gann hat anlässlich seiner Untersuchung über die Koagulationsgeschwindigkeit des  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols die merkwürdige Erscheinung gefunden<sup>1)</sup>, daß, wenn man das Sol mit einer sehr verdünnten Lösung von Ferrozyankalium koaguliert, es auf Zusatz von Ferrichlorid zunächst keine Färbung von Berlinerblau gibt, sondern daß diese erst ganz allmählich nach längerer Zeit eintritt.

Zur Erklärung dieser Erscheinung hat er angenommen, daß nach der Adsorption des  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ions die Teilchen sich zum Teile zusammenlagern und vergrößern, wobei nun das adsorbierte  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion sich auch vor allem im Innern der vergrößerten Teilchen befindet. Daher dauert es längere Zeit, bis das zugesetzte  $\text{FeCl}_3$  das das  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion umhüllende  $\text{Al}(\text{OH})_3$  durchdringt und Berlinerblau bilden kann. Zweck vorliegender kurzer Untersuchung sollte es sein, diese auffallende Erscheinung weiter zu verfolgen und wenn möglich aufzuklären.

Zu den Versuchen dienten dieselben  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole, die J. A. Gann benutzt hatte<sup>2)</sup>, und zwar

- Sol II mit 5,000 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$  im Liter,
- Sol III mit 2,000 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$  im Liter,
- Sol IV mit 1,100 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$  im Liter.

Wechselnde Mengen des Soles wurden in Proberöhrchen oder kleinen Erlenmeyerkölbchen

aus Jenaer Glas mit reinem Wasser stets auf 10 ccm verdünnt, mit 1 ccm einer  $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ -Lösung von 1,25 Millimol im Liter<sup>3)</sup> versetzt, tüchtig umgeschüttelt und nach 30 Minuten mit 1 Tropfen einer Ferrichloridlösung (50 g  $\text{FeCl}_3$  im Liter) vermengt. Von diesem Augenblicke an bestimmte man die Zeit mit einer Stoppuhr, die bis zum Erreichen einer bestimmten, durch eine Vergleichslösung festgelegten Berlinerblau-Konzentration verstrich. Diese Zeit nahm, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, mit steigender Konzentration des  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols ziemlich genau gradlinig zu.

Tabelle I.

Hemmung der Bildung des Berlinerblaus.  
x ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  II + (10—x) ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ccm  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung; nach 30' 1 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Menge Sol in ccm	Menge $\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Zeit in Minuten, bis die gleiche Farbtiefe wie in der Vergleichs- lösung erreicht wurde
1	9	5'
2	8	6'
3	7	10'
5	5	14'
7	3	23'
10	0	nach 30' noch farblos

Die Vergleichslösung wurde in der Weise hergestellt, daß man 1 ccm der zur Koagulation verwandten  $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ -Lösung zu 10 ccm Wasser

<sup>1)</sup> John A. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

<sup>2)</sup> Dargestellt nach dem Verfahren von W. Crum, Liebigs Ann. 89, 156 (1854).

<sup>3)</sup> Diese Lösung wurde in allen hier aufgeführten Versuchen verwandt.



gab und nachträglich 1 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung zusetzte. Der Vergleich gestaltete sich aber insofern schwierig, als, zumal bei den konzentrierteren Solen, der Farbenton nicht wie beim Wasser kontinuierlich vom hellsten Blau zu immer tieferem sich änderte, sondern er durchlief eine Reihe von Farbtönen vom reinen Gelb, über Gelbgrün, Grün, Grünblau bis schließlich Blau. Die Zeitangaben sind deshalb nicht genau; die Versuche wurden aber vielfach wiederholt und führten stets zum gleichen Ergebnis.

War die oben erwähnte Erklärung richtig, so mußte man folgendes erwarten: Koagulierte man das Sol erst mit einem anderen Elektrolyten, z. B. Na-Zitrat, und setzte dann erst  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ -Lösung und  $\text{FeCl}_3$  hinzu, so sollte keine Hemmung eintreten. Es wäre ja wesentlich Zitration vom  $\text{Al}(\text{OH})_3$  umhüllt, nicht  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion; letzteres stände ohne weiteres dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion zur Berlinerblaubildung in der Lösung zur Verfügung. Dagegen sollte die Hemmung nur wenig beeinflußt werden, wenn man erst wiederum mit der  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ -Lösung koagulierte, und dann nachträglich die Na-Zitratlösung und das  $\text{FeCl}_3$  zusetzte.

Die erste Erwartung traf zu: die Hemmung war sehr viel geringer, wenn man mit Na-Zitrat koagulierte und nachträglich die Berlinerblaubildung einleitete. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß man anstatt des reinen Wassers zum Teil eine Na-Zitratlösung zum Verdünnen verwandte.

Tabelle II.

Aufhebung der Hemmung bei vorhergehender Koagulation mit Na-Zitratlösung. 5 ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  II + x ccm Na-Zitratlösung\*) + (5—x) ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ; nach 10' 1 ccm  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung; nach 30' 1 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Menge Na-Zitratlösung in ccm	Menge $\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Zeit in Minuten bzw. Sekunden, bis die gleiche Farbtiefe wie in der Vergleichslösung erreicht wurde	Endfarbe
0	5	15'	blau
1	4	2'	grün
2	3	35"	grün
3	2	25"	grün
4	1	25"	grün
5	0	15"	grün

\*) Gehalt 0,11 Millimol im Liter.

Zum gleichen Ergebnis führten Versuche mit anderen Koagulatoren wie KCl (Gehalt der koagulierenden Lösung 200 Millimol im Liter) und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Gehalt der koagulierenden Lösung 0,7 Millimol im Liter).

Die zweite Erwartung traf dagegen nicht ein: auch bei nachträglichem Zusatz des Na-Zitrats war die Hemmung sehr viel kleiner, wie Tabelle III erkennen läßt.

Tabelle III.

Aufhebung der Hemmung bei nachfolgendem Zusatz der Na-Zitratlösung. 5 ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  II + 1 ccm  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung; nach 30' x ccm Na-Zitratlösung\*) + (5—x) ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ; nach weiteren 10' 1 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Menge Na-Zitratlösung in ccm	Menge $\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Zeit in Minuten bzw. Sekunden, bis die gleiche Farbtiefe wie in der Vergleichslösung erreicht wurde	Endfarbe
0	5	15'	blau
1	4	2'	blau
2	3	30"	blaugrün
3	2	15"	blaugrün
4	1	10"	grünblau
5	0	5"	grün

\*) Gehalt 0,11 Millimol im Liter.

Diese Versuche lassen sich offenbar schwer mit der Auffassung vereinigen, daß dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion der Zutritt zum umhüllten  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion verwehrt ist. Sie führen vielmehr auf den Gedanken, daß das  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion beim Zusatz der anderen Elektrolyten von deren Anion von der Grenzfläche verdrängt wird, in die Lösung zurücktritt und dort mit dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion zu Berlinerblau zusammentreten kann. Dessen Teilchen, negativ geladen, fallen nach bekannten Erfahrungen mit den positiv geladenen  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen aus. Ob das zweite Anion vor oder nach dem  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion in die Lösung kommt, ist einerlei, in jedem Fall ist eine Verdrängung des  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ions wahrscheinlich.

Nun ist noch weiter mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch die Verteilung des Kations, also vor allem die des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions, nicht belanglos ist. Es ist ja bekannt, daß nicht bloß das entgegengesetzt geladene Ion von Adsorbentien, also auch von Kolloidteilchen, aufgenommen wird, sondern auch das gleichgeladene. Es wäre demnach z. B. denkbar, daß das zugesetzte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion von der noch wenig beladenen Grenzfläche der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen adsorbiert würde, und zwar von Stellen, die noch von  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion frei sind. Dies würde ebenfalls eine räumliche Trennung der beiden Ionen und damit eine Hemmung der Bildung des Berlinerblaus bedingen.

Die nachfolgenden Vorversuche lehren, daß diese Umstände wohl zu berücksichtigen sind. Der leitende Gedanke derselben war, an Stelle des  $\text{FeCl}_3$  einen Elektrolyten hinzuzusetzen,

dessen Kation bequem zu bestimmen ist — es wurde  $\text{NH}_4$ -Ion gewählt — und zu prüfen, wie sich das  $\text{NH}_4$ -Ion bei ähnlichen Elektrolytgemischen, wie sie auch bisher angewandt worden sind, verhält.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol mit  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  koaguliert, die Flocken abzentrifugiert und in der Lösung der Gehalt an  $\text{NH}_4$ -Ion kolorimetrisch mit Hilfe von Neßler's Reagens festgestellt. Sie sollte zeigen, ob von den  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen  $\text{NH}_4$ -Ion aufgenommen wird oder nicht. Dies ist der Fall, wie die nachfolgende Tabelle erkennen läßt.

Tabelle IV.

Aufnahme von  $\text{NH}_4$ -Ion bei der Koagulation von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol mit  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .  
 $x$  ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  IV +  $(10-x)$  ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ccm  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung \*).

Menge Sol in ccm.	Menge $\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Gehalt der Lösung an $\text{NH}_4$ -Ion (Millimol i. L.)
0	10	0,44
1	9	0,40
3	7	0,36
7	3	0,36
10	0	0,32

\*) Gehalt 1,25 Millimol im Liter.

Die Messungen sind nicht genau genug, als daß man auf sie die Adsorptionsisotherme anzuwenden berechtigt wäre.

Bei weiteren Versuchsreihen wurde einmal nach der Koagulation mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ein Tropfen einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zugegeben — entsprechend der  $\text{FeCl}_3$ -Lösung in den früheren Versuchen —, bzw. es folgten auf einander Na-Zitrat,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Tabelle V.

Aufnahme von  $\text{NH}_4$ -Ion bei der Koagulation von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und nachträglichem Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 $x$  ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  IV +  $(10-x)$  ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ccm  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung \*); nachträglich 1 Tropfen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung \*\*).

Menge Sol in ccm	Menge $\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Gehalt der Lösung an $\text{NH}_4$ -Ion (Millimol i. L.)
1	9	0,67
3	7	0,23
7	3	0,00
10	0	0,00

\*) Gehalt 1,25 Millimol im Liter.

\*\*) Gehalt 0,374 Mol im Liter.

Tabelle VI

Aufnahme von  $\text{NH}_4$ -Ion bei der Koagulation von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol mit Na-Zitratlösung \*) und nachträglichem Zusatz von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  \*\*) und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  \*\*\*).  
 5 ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  IV +  $x$  ccm Na-Zitratlösung +  $(5-x)$  ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ; nachträglich 1 ccm  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung + 1 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Menge Na-Zitratlösung in ccm	Menge $\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Gehalt der Lösung an $\text{NH}_4$ -Ion (Millimol i. L.)
1	4	0,67
5	0	0,44

\*) Gehalt 0,11 Millimol im Liter.

\*\*) und \*\*\*) wie in Tabelle V.

Wie man sieht, ist tatsächlich im ersten Fall bei größeren  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalten die Konzentration des  $\text{NH}_4$ -Ions in der Lösung so gut wie gleich Null, während im zweiten Fall  $\text{NH}_4$ -Ionen in der Lösung vorhanden sind.

Ist ein Schluß vom  $\text{NH}_4$ -Ion auf das  $\text{Fe}^{+++}$ -Ion erlaubt, so möchte man daraus folgern: es kann auch die Konzentration des  $\text{Fe}^{+++}$ -Ions in der Lösung so klein sein, daß dort kein Berlinerblau sich bilden könnte, während bei Gegenwart von Na-Zitrat die Konzentration genügen würde, um mit etwa von der Grenzfläche verdrängtem  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion Berlinerblau entstehen zu lassen. —

Es wurden nun noch einige Versuche angestellt, um weitere Hemmungen durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol aufzufinden. Die Bildung von Turnbullblau bei der Wechselwirkung von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{FeSO}_4$  wurde nicht gehemmt — allzugerade Adsorption des  $\text{Fe}^{+++}$ -Ions? — ebensowenig das Auftreten der violetten Farbe bei der Reaktion zwischen K-Salizylat und  $\text{FeCl}_3$  — zu geringe Adsorption des Salizylations? Wohl aber wurde eine scharf ausgeprägte, regelmäßige Hemmung beobachtet bei dem Umschlag von Kongoblau durch Alkali.

Zur Herstellung des Kongoblausols wurde käufliches Kongorot mit so viel verdünnter Salzsäure versetzt, bis sich blaue Flocken abschieden. Diese wurden zunächst auf einem Papierfilter abgefiltert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser blau durchzulaufen begann. Der Filtrerrückstand wurde dann tüchtig mit überschüssigem Wasser geschüttelt, gut verteilt und gegen destilliertes Wasser dialysiert, bis im Außenwasser kein  $\text{Cl}^-$ -Ion mehr nachzuweisen war. Die Bestimmung des Gehalts an Kongoblau geschah einfach durch Eindampfen



einer bestimmten Menge desselben in einer Platinschale auf dem Wasserbade und nachfolgendem Trocknen bei  $110^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz. 1 ccm des verwendeten Kongoblausols enthielt 0,37 mg Kongorot.

Die Versuche wurden ebenso ausgeführt wie beim Ferrozyankalium. Zu 10 ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol verschiedener Konzentration gab man 1 ccm des Kongoblausols, schüttelte gründlich um und fügte nach 30 Minuten einen Tropfen einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung hinzu, die 100 g im Liter enthielt. Das Feststellen der Farbtiefe geschah auch hier durch Vergleichslösungen, die in der Weise bereitet waren, daß man statt des  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols Wasser zum Verdünnen des Kongoblausols verwandte. Der Vergleich ließ sich bei diesen Versuchen weit genauer durchführen als bei der Bildung des Berlinerblaus, da die Sole in der Regel keine störenden Verfärbungen zeigten, sondern ganz allmählich von hellrot immer tiefer rot wurden. Nur bei einem höheren Gehalt an  $\text{Al}(\text{OH})_3$  traten auch hier schmutzig graue Mißfärbungen auf, die aber kaum störten, da der rote Grundton stets deutlich erkennbar blieb.

Die Erscheinungen glichen sonst völlig denen bei der Bildung des Berlinerblaus, wie die nachfolgende Tabelle erkennen läßt:

Tabelle VII.

Hemmung des Umschlags von Kongoblau. x ccm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  III + (10—x) ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ccm Kongoblausol; nach 30' 1 Tropfen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung.

Menge Sol in ccm	Menge $\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Zeit in Minuten, bis die gleiche Farbtiefe wie in der Vergleichslösung erreicht wurde	Bemerkungen
1	9	3'	Große rote Flocken setzen sich nach 30' unter Entfärbung der Flüssigkeit zu Boden Schmutzige Färbungen, nicht rein hellrot
2	8	5'	
3	7	7'	
5	5	14'	
7	3	20'	
10	0	40'	

Derartige Versuche mit Kongorot sind vielleicht zur Aufklärung der ganzen Erscheinung noch förderlicher als solche mit Berlinerblau, da sie einfacher und glatter zu verlaufen scheinen. Außere Umstände verhinderten bisher ihre weitere Durchführung.

Auch bei Rosolsäure und Benzopurpurin tritt eine ähnliche Hemmung durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auf, ohne daß etwas wesentlich Neues vorerst zu erkennen wäre.

Das Verhalten dieser Stoffe kann für analytische Fragen wichtig sein<sup>4)</sup>.

### Zusammenfassung.

1. Koaguliert man  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol mit  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ , so entsteht auf Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  Berlinerblau zunächst nicht, sondern erst allmählich nach geraumer Zeit. Diese von J. A. Gann beobachtete Hemmung wächst ungefähr proportional mit dem Gehalt des Sols.

2. Die Erscheinung beruht wahrscheinlich nicht darauf, daß das  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ionen umhüllt und dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion den Zutritt verwehrt. Denn die Hemmung wird weitgehend aufgehoben, wenn man einen anderen koagulierenden Elektrolyten vor oder nach dem  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  dem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol zusetzt, und bei nachträglichem Zusatz hätte man annehmen können, daß das  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion umhüllt bleibt und die Hemmung demgemäß nur wenig verringert wird.

3. Wahrscheinlicher ist folgende Erklärung: gelangen  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion nach einander in sehr kleinen Mengen auf die Grenzfläche des  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , so können sie bei der Koagulation leicht voneinander getrennt bleiben, und die Bildung von Berlinerblau wird gehemmt. Wird aber je eines der Ionen oder alle beide durch andere Ionen verdrängt, was eintreten kann, ob diese letzteren nun vorher oder nachher zugesetzt werden, so kann sich Berlinerblau in der Lösung bilden. Die Teilchen desselben können sich mit den  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen zu Kolloidkomplexen vereinigen und ausfallen.

4. Eine sehr deutliche und regelmäßige Hemmung wurde weiter beobachtet, wenn man ein Kongoblausol dem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol zusetzt und nachträglich mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung den Umschlag erzeugt. Wie Kongorot verhielt sich auch Rosolsäure und Benzopurpurin.

\* \* \*

Herrn Prof. Dr. Herbert Freundlich-Braunschweig möchte ich für das wohlwollende Entgegenkommen, durch das er mir unter den schwierigsten Verhältnissen diese Untersuchung, über die später noch ausführlicher berichtet werden soll, ermöglichte, für sein stetes Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für die vielen Ratschläge meinen ergebensten Dank sagen.

Wien, im Oktober 1917.

<sup>4)</sup> Ebenso verdient beachtet zu werden, daß solche Hemmungen bei biologischen Vorgängen eine Rolle spielen werden. Wir haben es dabei ja stets mit Reaktionen bei Gegenwart von Kolloiden zu tun. Die Anwesenheit irgend geeigneter Fremdelektrolyte kann die Hemmung aufheben und die Reaktion scheinbar beschleunigen.

## Die neue „Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie“ in München.

Jedem Kolloidchemiker ist es geläufig, daß wir die Mehrzahl unserer Nahrungsmittel in kolloider Form zu uns nehmen. Brot ist ein pflanzliches, Fleisch ist ein tierisches Gel-Gemenge, Milch ist, wie G. Wiegner treffend hervorhob, ein Polydispersoid mit Teilchen von verschiedenstem Dispersitätsgrad, angefangen von ion- und molekulardispersen Teilchen bis zu den mikroskopischen Tröpfchen des Butterfettes, alle eingebettet in einem gemeinschaftlichen Dispersionsmittel. Bier, Wein, Kaffee, Tee usw. erweisen sich nicht nur ultramikroskopisch als kolloide Lösungen, sondern eignen sich vielfach direkt zur Demonstration anderer charakteristischer Eigenschaften des kolloiden Zustandes, z. B. der Koagulation, der Elektrophorese usw. In jedem Vortrag, in jeder Schrift über die praktischen Anwendungen der Kolloidchemie wird auf diese unbestreitbaren Tatsachen hingewiesen und keiner, der sich mit der Kolloidchemie etwas näher beschäftigt hat, ist darüber im Zweifel, daß die Anwendung der Kolloidchemie auf die Chemie der Lebensmittel eine ebenso große Zukunft verspricht, wie etwa die Anwendung der Kolloidchemie auf Biologie und Medizin.

So geläufig diese Ueberlegungen unter den Kolloidchemikern sind, so bekannt ist andererseits die Tatsache, daß noch das Allerwenigste getan ist, um die fast sichere Ernte einzuführen, die aus einer systematischen und eindringenden Bearbeitung der Lebensmittelchemie von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus zu erwarten ist. Es ist richtig, daß wir eine Reihe interessanter Ansätze auf diesem Gebiete schon verzeichnen können, deren Aufzählung hier unterbleiben kann. Andererseits ist aber noch keine Rede von einer systematischen, methodischen Durcharbeitung auch nur eines einzigen größeren Komplexes von Erscheinungen auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie mit kolloidchemischen Denkmitteln und kolloidchemischen Methoden.

Man kann fragen, woran das liegt, daß diese viel versprechende Arbeit noch so wenig in Angriff genommen worden ist, obschon sie aller Voraussicht nach wissenschaftliche Grundlagen für die allerwichtigsten und ältesten menschlichen technischen Künste: Backen, Brauen, Kochen, Brauen — liefern würde. Ein Grund

liegt vermutlich darin, daß die Kolloidchemie selbst noch jung und in der Entwicklung begriffen ist. Für manche Fragen der Lebensmittelchemie müssen erst noch die rein kolloidchemischen Grundlagen an einfacheren kolloiden Systemen aufgefunden werden. Ein anderer Grund liegt darin, daß auch die bisherigen Ergebnisse der Kolloidchemie, die nach der Ansicht vieler Kolloidforscher unmittelbarer Anwendung auf diesem Gebiete fähig wären, den Lebensmittelchemikern noch nicht genügend bekannt geworden sind. Der Hauptgrund indessen dafür, daß Kolloidchemie und Lebensmittelchemie noch nicht näher zusammengekommen sind als bisher, scheint dem Berichterstatter aber in anderer Richtung zu liegen:

Der Berichterstatter glaubt, daß die Mehrzahl nicht nur der Gelehrten, sondern überhaupt der Gebildeten bis vor kurzem die Wichtigkeit der Nahrungsmittelchemie ganz erheblich unterschätzt hat. Der berühmte Physiologe Carl von Voit sagt: „Es ist in hohem Grade auffallend, daß zur Feststellung einer rationellen Ernährung der Haustiere viele Kräfte auch mit Unterstützung des Staates tätig sind, daß sich dagegen um die Ernährung des Menschen kaum jemand kümmert<sup>1)</sup>.“ Wir sind vielfach gewohnt, die Herstellung und Aufbewahrung, die Verteilung und Zubereitung unserer Lebensmittel als etwas so Alltägliches, Gewöhnliches, Selbstverständliches anzusehen, daß wir die wissenschaftliche Behandlung der hier vorliegenden Fragen vielfach nicht recht ernst genommen haben. Dementsprechend war auch die Zahl der Forscher, die für eine Anwendung der Kolloidchemie auf Lebensmittelchemie in Frage kamen, bisher sehr klein. Dementsprechend fehlte aber auch vor allen Dingen vielfach rein äußerlich die Arbeitsmöglichkeit zur Vorahme solcher systematischer Untersuchungen. In den Laboratorien für Nahrungsmittelchemie fehlte kolloidchemische Apparatur und Literatur, ja vielfach war nicht einmal das wissenschaftliche Rüstzeug der allgemeinen physikalischen Chemie vorhanden. Ueberdies waren diese Laboratorien, soweit sie nicht ausschließlich dem Unterricht dienten, so beschäftigt mit

<sup>1)</sup> Zitiert nach Th. Paul, Aufruf zur Gründung einer Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Süddeutsche Monatshefte, Juli 1917.



laufenden analytischen Arbeiten mehr kontrollierender Natur, daß für freie Forschung auf diesem Gebiete meist wenig Zeit und Gelegenheit blieb.

Wie auf manchen anderen Gebieten, so hat der Krieg auch hier aufklärend gewirkt. In Zeiten der Not erinnern wir uns daran, daß der einzig sichere Weg, uns Mittel zu verschaffen, mit denen wir in die Zukunft sehen können, die wissenschaftliche Forschungsarbeit ist. Und nicht nur auch, sondern erst recht brauchen wir die wissenschaftliche Forschung, wenn es sich um die Beherrschung solcher elementarer Probleme handelt, wie sie die Volksernährung bietet. Vielleicht ist seit vielen Jahren in der Welt nicht so viel von Lebensmitteln gesprochen worden, wie in diesen letzten Jahren. Vielleicht ist aber auch noch nie so deutlich erkannt worden, wie wichtig, ja wie notwendig eine sichere Beherrschung aller einschlägigen Fragen ist — von der Gewinnung der Lebensmittel an über ihre Konservierung und ihren Transport bis zu ihrer unmittelbaren Zubereitung —, wichtig und notwendig zunächst für die Volkswohlfahrt, zu guterletzt aber auch für die Existenz und den Fortschritt der Menschheit überhaupt.

Wir Deutschen sind dafür bekannt, daß wir, um ein Wort von Wilhelm Ostwald zu zitieren, mehr als ein anderes Volk „an die Wissenschaft glauben“. Es entspricht unserer Eigenart, wenn in den folgenden Zeilen ein „Aufruf zur Errichtung von Stiftungen für die Gründung einer deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München“ (Bayerische Staatszeitung Nr. 201 vom 31. August 1917) wiedergegeben wird, der den Plan zu einem Unternehmen enthält, auch diese Gruppe von Naturerscheinungen in großzügiger Weise wissenschaftlich zu erforschen. Gedanke und Entschluß rühren her von Geheimrat Prof. Dr. Th. Paul in München. Dieser Aufruf ist mitunterzeichnet u. a. vom jetzigen Reichskanzler Grafen Hertling.

Welch ungewöhnliches Interesse gerade die angewandte Kolloidchemie an diesem Unternehmen haben muß, geht aus den Einführungsätzen dieses Vorberichtes hervor. Es ist natürlich, daß ein solches Forschungsinstitut nicht ausschließlich kolloidchemische Gesichtspunkte bei der Bearbeitung seiner Probleme anwenden kann. Die stoffliche Zusammensetzung, das allgemeine physikalisch-chemische Verhalten der Lebensmittel, die Bakteriologie und Mykologie

mit ihren zahlreichen chemischen Problemen spielen gewiß auch eine wichtige Rolle. Ebenso sicher erscheint es aber, daß der Kolloidchemie im Rahmen dieser neuen wissenschaftlichen Unternehmung ungewöhnlich zahlreiche und ungewöhnlich fruchtbare Anwendungsmöglichkeiten geboten werden. Und umgekehrt kann natürlich auch hier die Kolloidchemie Anregungen und Erweiterungen auf ihrem eigenen Gebiete erwarten. Hoffen wir, daß der Kolloidchemie im Rahmen des neuen Unternehmens diese Gelegenheit gegeben wird, sowohl der Lebensmittelchemie zu nützen, als auch aus ihr Nutzen zu ziehen.

Der Berichterstatter wird in der „Kolloid-Zeitschrift“ von Zeit zu Zeit über die Fortschritte des Unternehmens Mitteilung machen.

Wolfgang Ostwald.

Aufruf  
zur Errichtung von Stiftungen für die  
Gründung einer Deutschen Forschungs-  
anstalt für Lebensmittelchemie  
in München<sup>1)</sup>.

Eine Forderung der neuen Zeit!

Ganz Deutschland ist heute von dem Bestreben beseelt, das Vaterland auch wirtschaftlich möglichst unabhängig vom Auslande zu machen. Dies gilt in erster Linie für die Versorgung mit Lebensmitteln. Die Sicherstellung der Ernährung bedeutet auch nach dem Kriege einen Grundpfeiler der Machtstellung Deutschlands in der Welt. Wohl hat es die deutsche Landwirtschaft verstanden, unser Land in weitgehender Weise zum Anbau von nahrungsmittelspendenden Pflanzen und zur Viehzucht nutzbar zu machen, aber wir müssen vor allen Dingen auch aus ihren Erzeugnissen den größtmöglichen Nutzen ziehen. Daß wir in dieser Beziehung noch weit vom Erreichbaren entfernt sind, haben uns die letzten Jahre eindringlich gelehrt. Hier gilt es die Versäumnisse einer langen mit Ueberfluß gesegneten Friedenszeit nachzuholen! Eine umfassende Lösung dieser wichtigen Aufgabe ist in erster Linie von der chemischen Forschungsarbeit zu erwarten, die Landwirtschaft und Industrie zu großen Erfolgen in den letzten Jahrzehnten geführt hat.

Die bestehenden staatlichen und gemeindlichen Fachanstalten zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im allgemeinen, oder von Erzeugnissen der Landwirtschaft, Brauereien, Molkereien, des Weinbaues usw. sind in erster Linie von den analytisch-chemischen Arbeiten in Anspruch genommen, die sie zum Zwecke der Ueberwachung des Verkehrs mit Lebensmitteln oder der Betriebsaufsicht ausführen müssen. Wertvolles wird auch bereits geleistet von anderen Anstalten, die in enger Fühlung mit den Lebensmittelgewerben, wie Getreideverarbeitung, Zuckerindustrie, Gärungsgewerbe tätig sind. Umfassende wissenschaftliche Arbeit ist aber nur möglich, wenn nach dem Vorbilde der auf anderen Wissensgebieten bereits bestehenden Forschungsinstitute eine eigene Deutsche Forschungsanstalt für

<sup>1)</sup> Aus Bayer. Staatszeitung Nr. 201 vom 31. August 1917.



Lebensmittelchemie geschaffen wird. Zu ihren Aufgaben gehören:

1. Die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Lebensmittel und der bei ihrer Herstellung stattfindenden Vorgänge:

Beispiele: Prüfung der mit der Broterzeugung zusammenhängenden chemischen Fragen (Streckungsmittel). — Erforschung der Chemie des Honigs. — Aufklärung der chemischen Zusammensetzung des Weines und der bei seinem Werdegang sich abspielenden Umwandlungen.

2. Die Bearbeitung der bei der Aufbewahrung und der küchenmäßigen Zubereitung der Lebensmittel in Betracht kommenden chemischen Fragen auf wissenschaftlicher Grundlage und unter Nutzbarmachung der von der Technik gebotenen Hilfsmittel.

Beispiele: Untersuchung der chemischen und anderer Konservierungsverfahren (Trocknen, Räuchern, Einsalzen, Pökeln, Gefrieren, Vergären, Keimfreimachen [Sterilisieren] usw.) hinsichtlich ihrer haltbarmachenden Kraft und ihrer verändernden Einwirkung auf die Zusammensetzung der Lebensmittel. — Prüfung der Zweckmäßigkeit der küchenmäßigen Zubereitung von Lebensmitteln hinsichtlich einer möglichststen Vermeidung von Nährstoffverlusten (Kartoffel, Gemüse, Fleisch).

3. Die Verwertung der Nebenerzeugnisse (Abfallstoffe) bei Herstellung und Verarbeitung der Lebensmittel.

Beispiele: Verwertung der Nebenerzeugnisse der Molkerei, der Bierbereitung, der Branntweinbrennerei usw.

4. Prüfung neuer Gedanken und Vorschläge auf dem Gesamtgebiete des Lebensmittelwesens, ferner Arbeiten über die Verwendbarkeit neuer in- und ausländischer Rohstoffe.

Beispiele: Prüfung neuer Fette und Öle für die Margarinefabrikation. — Das Festmachen von pflanzlichen und tierischen Ölen (Fischtrane) zu Genußzwecken (Härtung der Fette).

Im Anschlusse an diese Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie ist in München die Errichtung weiterer Anstalten auf dem Gesamtgebiete des Ernährungswesens, für Ernährungsphysiologie, Futtermittelchemie und praktische Ernährungslehre geplant.

Die Kosten für Gründung und Erhaltung dieser Anstalten werden zwar große Summen erfordern. Dem gegenüber steht aber die Tatsache, daß das deutsche Volk in den letzten Jahren vor dem Kriege allein für Lebensmittel alljährlich etwa 19 Milliarden Mark aufwandte. Eine Abgabe von nur 50 Pf. für je 1000 M. dieser gewaltigen Summe würde einem Kapital von etwa 10 Millionen Mark entsprechen. Auch vom rein kaufmännischen Standpunkt aus werden sich die Kosten lohnen, da durch eine zweckmäßigere Erzeugung und Verwertung der Lebensmittel ein höherer Nutzen herausgewirtschaftet werden kann.

Alle, die zur Schaffung einer Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie eine Stiftung machen wollen und hierzu weitere Auskunft wünschen, werden ersucht, sich an Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Theodor Paul, Direktor des Laboratoriums für angewandte Chemie an der K. Universität München, Karlstraße 29, zu wenden. Es ist beabsichtigt, die Stifter großer Summen als Mitglieder in den Stiftungsrat der Forschungsanstalt aufzunehmen.

Die durch den Krieg verursachten Ernährungsschwierigkeiten machen es notwendig, daß diese Forschungsanstalt, wenn auch zunächst in bescheidenem Umfange, schon in allernächster Zeit ins Leben gerufen wird.

Beckh, Landesökonomierat, Erlangen-Rathsberg, Dr. v. Borscht, K. Geheimrat, Oberbürgermeister der Stadt München; Dr. v. Brettreich, K. Staatsminister, München; von Breunig, K. Staatsminister, München; Freiherr v. Cetto-Reichertshausen, 1. Vorsitzender des Bayer. Landwirtschaftsrates; Dr. Dieudonné, K. Ministerialrat, 1. Vorsitzender des Obermedizinalausschusses, München; von Fuchs, Geheimer Hofrat, 1. Präsident der Kammer der Abgeordneten; Fürst Fugger von Glött, 1. Präsident der Kammer der Reichsräte; Linns Funke, Landrat, Sekretär der Christlichen Gewerkschaften, München; Dr. von Göbel, Geheimer Hofrat, Rektor der Universität München; Dr. Georg Heim, Geh. Landesökonomierat, Regensburg; von Hellingrath, K. Generalleutnant, K. Kriegsminister, München; Graf Hertling, K. Ministerpräsident, München; Dr. von Knilling, K. Staatsminister, München; Dr. Lintner, ordentl. Professor, Rektor der Technischen Hochschule, München; Pschorr, Geh. Kommerzienrat, Vorsitzender des Bayer. Handelskammertages, München; von Rasp, K. Geheimrat, Vorsitzender des Hansabundes Südbayern, München; Dr. von Rieppel, Geh. Baurat, Mitglied der Kammer der Reichsräte, Nürnberg; Seiler, Kommerzienrat, Vorsitzender des Hansabundes Nordbayern, Nürnberg; Timm, Landtagsabgeordneter, München; Würz, Obermeister, Vorsitzender des Bayer. Handwerkskammertages, München.

#### Plan

für die Errichtung der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Sitz. Rechtsverhältnisse. Die Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie hat ihren Sitz in München. Sie soll durch Beiträge aus allen Bundesstaaten errichtet werden, da ihre Tätigkeit dem ganzen deutschen Vaterlande zugute kommen wird. Sie hat die Eigenschaft einer selbständigen öffentlichen Stiftung, die mit der Universität in enger Verbindung steht, jedoch in ihrem gesamten Betriebe von ihr unabhängig ist.

Verwaltung. Die Stiftung wird verwaltet von einem Stiftungsrat, welcher sich zusammensetzt aus je einem Vertreter des Kgl. Bayer. Staatsministeriums des Äußern, des Kgl. Bayer. Kultusministeriums, des Kgl. Bayer. Staatsministeriums des Innern, der Reichsbehörden, der Universität und der Technischen Hochschule zu München, der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften in Berlin und dem Leiter der Forschungsanstalt. Außerdem gehören dem Stiftungsrat eine Reihe geeigneter Persönlichkeiten aus der Zahl der Stifter an, deren Wahl ihm zusteht. Alljährlich findet mindestens eine feierliche Sitzung des Stiftungsrates statt.

Aufgaben der Anstalt (siehe voranstehenden Aufruf).

Arbeitsplätze. In den einzelnen Abteilungen der Anstalt werden je nach Bedürfnis Arbeitsplätze eingerichtet, die an die Regierungen der Bundesstaaten, an Behörden, Gemeinden, Gesellschaften oder Einzelpersonen gegen eine Gebühr vermietet werden. Den



Inhabern dieser Arbeitsplätze wird Gelegenheit geboten, unter wissenschaftlicher Leitung und unter Benutzung der Hilfsmittel der Anstalt Forschungsarbeiten auszuführen.

**Eröffnung der Anstalt.** Zur Errichtung der Anstalt sind ungefähr 4—5 Millionen Mark erforderlich. Wenn ein entsprechender Teil dieser Summe eingegangen ist, soll er unter Namensnennung der Stifter Seiner Majestät dem König von Bayern zur Errichtung der Stiftung überreicht werden (vergleiche Rechtsverhältnisse). Bis zur Fertigstellung eines eigenen Gebäudes wird die Forschungsanstalt in den Räumen des Laboratoriums für angewandte Chemie an der Königl. Universität München, Karlstraße 29, untergebracht. Im Hinblick auf die durch den Krieg verursachten Ernährungsschwierigkeiten soll mit den Forschungsarbeiten schon in den nächsten Monaten begonnen werden.

**Schenkung von Gegenständen.** Geplant ist die baldige Beschaffung der wissenschaftlichen und technischen Hilfsmittel (Laboratoriumseinrichtungsgegenstände, besondere chemische, physikalisch-chemische und technische Apparate, Sammlungen von Chemikalien und Drogen, sowie von technischen Erzeugnissen auf dem Gebiete des Ernährungswesens und verwandten Gebieten) und einer umfassenden Bücherei.

Schenkungen solcher Gegenstände, sowie von Einrichtungsgegenständen für Schreib- und Beratungszimmer und andere Räume, gegebenenfalls erhebliche Preisnachlässe bei deren käuflichem Erwerb, werden gern entgegengenommen.

**Bekanntgabegroßerer Stiftungen.** Ueber die Entwicklung der Anstalt und über größere Zuwendungen soll von Zeit zu Zeit in der Öffentlichkeit Bericht erstattet werden.

**Auskünfte und Stiftungsgelder.** Alle, die zur Schaffung der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München als Stifter beitragen oder in anderer Weise eine Zuwendung machen wollen, werden ersucht sich an Geheim. Regierungsrat Prof. Dr. Theodor Paul, Direktor des Laboratoriums für angewandte Chemie an der Königl. Universität München, Karlstr. 29, zu wenden. Derselbe ist auch bereit, mündlich und schriftlich weitere Auskünfte zu erteilen. Stiftungsgelder sind beim Königl. Universitäts-Rentamt, München, Ludwigstraße 17, einzuzahlen (Kontokorrent bei der Bayer. Hypotheken- und Wechselbank München, Postscheckamt München Konto Nr. 3320).

München, im Oktober 1917.

## Referate.

### Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Aten, A. H. W., Ueber eine dritte (und vierte) Schwefelmolekülart. IV. Mitt. Ueber den Schwefel von Engel. (Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 321—379, 1914.)

Der von Engel (Compt. rend. 112, 866, 1891) beschriebene Schwefel entsteht aus kalter HCl und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Dieser „SE“ wird aus dem Filtrat mit Chloroform oder Toluol ausgeschüttelt. Er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen rhombischen und vom amorphen S. Beim Schütteln der Lösung von SE mit festem amorphen S scheidet sich SE als amorpher S aus. Es findet also eine katalytische Umwandlung statt. Bilden sich Mischkristalle? Oder wird SE an der Oberfläche des amorphen S adsorbiert und verläuft dann die Umwandlung in der Adsorptionsschicht? Oder liegt ein Fall von reiner heterogener Katalyse im Sinne von R. Marc vor?

Das von Aten beschriebene verschiedene Verhalten der verschiedenen S-Modifikationen gegenüber metallischem Silber dürfte nach Ansicht des Ref. auch den Photographen bei der „Tonung mit kolloidem S“ interessieren. Der rhombische S und SE wandeln Ag fast gleich schnell in  $\text{Ag}_2\text{S}$  um. SE wird dabei in rhombischen S umgelagert. Der S von Magnus reagiert dagegen fast gar nicht. Er hemmt sogar erheblich die Wirkung des rhombischen S. R. E. Lg.

Balbiano, L., Untersuchung über die Graphitsäure. (Bull. de la Soc. Chim. de France [4] 19, 191 bis 203, 1916.)

Es handelt sich nicht um Säuren, sondern um Graphit, der  $\text{CO}_2$ , CO und Wasser adsorbiert hat. R. E. Lg.

### Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Euler, H., Ueber die Löslichkeit der Aminobenzoesäure in Salzlösungen. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 97, 291—292, 1916.)

Bemerkung zu der Arbeit von Pfeiffer und Würigler, nach welcher nicht die kolloide Natur der Eiweißkörper ihr Verhalten gegen Neutralsalze dem Wesen nach bestimmt: H. Lundén (Sv. Vet. Ak. Ark. f. Kemi 2, Nr. 11, 1915 und Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 564, 1906) hatte das gleiche schon bei der Aminobenzoesäure festgestellt. Die Befunde stehen in bester Uebereinstimmung. Nur hatte Lundén seine Untersuchung auf eine geringere Anzahl von Neutralsalzen ausgedehnt, statt dessen aber die Konzentration der Salze weitgehend variiert, so daß er für die Mehrzahl derselben zu einem Umkehrpunkt gelangt ist, bei welchem die aussalzende Wirkung der Neutralsalze sich stärker geltend zu machen beginnt. Lundén nahm an, daß es sich bei der Löslichkeitserhöhung der amphoteren Elektrolyte um doppelte Salzbildung vom Typus  $\text{MeOOC.R.NH}_2\text{Cl}$  handele. Auch diese Anschauung stützt jetzt Pfeiffer. R. E. Lg.

Pfeiffer, P., u. J. Würigler, Die Beeinflussung der Löslichkeit von Aminosäuren durch Neutralsalze. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 97, 128—147, 1916.)

Das von Hofmeister, Pauli, Höber festgestellte Verhalten der Eiweißkörper gegenüber Neutralsalzen zeigt sich in sehr ähnlicher Form auch schon bei den Eiweißbausteinen, den Aminosäuren. „Damit ist gezeigt, daß weder die komplexe noch die kolloide Natur der Eiweißkörper ihr Verhalten gegen Neutralsalze dem Wesen nach bestimmt. Für die Beziehungen



zwischen Eiweißkörpern und Neutralsalzen ist vor allem der Aminosäurecharakter der ersteren maßgebend."

Bei der grundlegenden Bedeutung dieses Befundes für die Kolloidchemie seien auch einige Einzelheiten aus der Untersuchung wiedergegeben: Die Aminosäuren verhalten sich gegen Neutralsalze in der Beziehung individuell, daß bei den einen — Glykokoll, Asparaginsäure, Glutaminsäure — fast nur Löslichkeitserhöhungen, bei den andern, wie Leucin und Phenylalanin, aber neben Löslichkeitserhöhungen auch ganz erhebliche Aussalzungen vorkommen. Unabhängig aber davon, ob wir es mit Löslichkeitserhöhungen oder Aussalzungen zu tun haben, liegt bei den Löslichkeitsänderungen ganz allgemein eine additive Wirkung der Metallionen und Säureionen vor, so daß wir charakteristische Ionenreihen aufstellen können.

Ordnen wir nun die Ionen nach der Größe ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung und parallelisieren wir eine relativ starke Aussalzung mit einer relativ geringen Löslichkeitserhöhung und umgekehrt, so haben wir für die neutralen Aminosäuren die Ionenreihen:



und für die sauren Aminosäuren die Reihen:



so daß beim Uebergang von neutralen zu sauren Aminosäuren die Metallionenreihen umgekehrt werden, die Säureionenreihen aber erhalten bleiben.

All diese Gesetzmäßigkeiten erinnern uns lebhaft an bekannte Tatsachen aus der Chemie der Eiweißkörper. Auch die Eiweißkörper zeigen erhebliche Unterschiede im Verhalten gegen Neutralsalze. Es braucht ja nur an die Albumine, die sich durch Neutralsalze leicht aussalzen lassen, und die Globuline, deren Löslichkeit durch Neutralsalze stark erhöht wird, erinnert zu werden. Auch bei den Eiweißkörpern beeinflussen sowohl die positiven wie die negativen Salzionen die Löslichkeit (additives Verhalten), und auch bei ihnen stoßen wir auf charakteristische Ionenreihen. Während man aber, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, bei den Eiweißkörpern nur dann eindeutige Ionenreihen erhält, wenn ihre Lösungen ausgesprochen sauer oder alkalisch reagieren, können wir bei den Aminosäuren auch für die neutralen Lösungen eindeutige Ionenreihen aufstellen. Die grundlegende Tatsache, daß beim Uebergang von einer sauren zu einer basischen Eiweißlösung sowohl die Metallionen wie auch die Säureionenreihe umgekehrt wird, finden wir bei unseren Aminosäuren in dem Sinne wieder, daß beim Ersatz einer neutralen Aminosäure durch eine saure eine der beiden Ionenreihen, und zwar die der Metallionen, ihre Richtung wechselt.

In Bezug auf die gegenseitige Stellung der Ionen in den einzelnen Reihen ergeben sich allerdings bei Aminosäuren und Eiweißkörpern — vor allem in der Reihe der Säureionen — erhebliche Differenzen.

R. E. Lg.

## Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Mylics, F., u. A. Mazzucchelli, Ueber die Platinanalyse. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 89. 1—38, 1914.)

Zur Trennung des Platins vom Ruthenium könnte man daran denken, der gemeinschaftlichen Chlorid-

lösung ein leichtes Reduktionsmittel zuzusetzen und das Platin mit Salmiak zu fällen. Das Ruthenium sollte dabei als Trichlorid in der Mutterlauge bleiben. Aber dieses Verfahren ist nicht möglich. Obgleich das Ruthentrichlorid für sich durch Salmiak nicht fällbar ist, wird doch Ruthensaiz vom ausfallenden Platinsalmiak, welcher sich dabei dunkel färbt, zum Teil adsorbiert, und so aus der Lösung entfernt.

Das mit Natriumhypobromit niedergeschlagene blaue Iridiumoxyd geht beim Auswaschen leicht wieder in kolloide Lösung, so daß man damit etwas vorsichtig sein muß.

R. E. Lg.

Neidle, M., u. J. Barab, Untersuchungen über Dialyse. II. Die heiße Dialyse der Chloride des Ferri-Eisens, Chroms und Aluminiums, und die schnelle Herstellung von deren kolloiden Hydroxyden. (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 39, 71—81, 1917.)

Die Dialyse wurde durch Pergamentpapier vorgenommen. Bei der Dialyse bei Zimmertemperatur bestromte ununterbrochen destilliertes Wasser die Membran; während des ersten Tages je 2 Liter in der Stunde, später 1 Liter. Aus reinem  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  ließen sich reine Sole gewinnen. Nur sehr wenig Sol bildete sich in der Kälte aus einem besonders gereinigten grünen  $\text{CrCl}_3$ . Beträchtlich mehr wurde mit einem unreineren käuflichen  $\text{CrCl}_3$  erhalten. Dies ist auf einen ursprünglichen Gehalt der Lösung an etwas Kolloid zurückzuführen. Nach den Beobachtungen von Goodwin und Grover (Phys. Rev. 11, 1913, 1900) befördert dessen Anwesenheit die Dialyse. Sowohl das Hydroxyd des Chroms wie des Aluminiums vermag durch die Membran zu gehen. Bei  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wurde dies nicht beobachtet.

Die kolloiden Hydroxyde der dreiwertigen Metalle bilden sich, indem bei der Hydrolyse entweder sofort oder in Absätzen freie Hydroxyde entstehen:



Grünes Chromchlorid dissoziiert jedoch in wässriger Lösung wie ein Salz eines einwertigen Metalls. D. h. nur ein Chloratom wird ionisiert. Deshalb vermag es ganz durch die Membran zu dialysieren, wenn nicht etwas von der violetten Form zugegen ist. Letztere gibt ein Sol, weil sie zu freiem Hydroxyd dialysiert. Wurde die gleiche  $\text{CrCl}_3$ -Menge heiß dialysiert, so erhielt man 4 Proz. Kolloid statt 0,52 Proz. bei der kalten Dialyse.

Bei der heißen Dialyse wurde die Flüssigkeit auf 75—80°, in einigen Fällen auch auf den Siedepunkt erhitzt. Die Reinheit des bei Siedetemperatur durch Dialyse gewonnenen Chromhydroxydsols war nach zehn Stunden größer als diejenige des Sols, welches bei 73 tägiger Dialyse bei Zimmertemperatur erhalten wurde.

Ein sehr reines Chromhydroxydsol erwies sich bei hoher Temperatur als auffallend beständig. Es sind also dann weniger große Elektrolytmengen zu seiner Stabilisierung nötig als bei niederen Temperaturen.

Eine einfache Methode zur Erhaltung der Hydroxydsole aus den genannten Metallsalzlösungen besteht darin, daß man dieselben mit so viel Ammoniak versetzt, daß der Niederschlag sich wieder löst, und daß man diese dann bei 75—80° dialysiert. Bei  $\text{FeCl}_3$  sollte man jedoch mit einer kalten Dialyse beginnen und erst später heizen, da sich sonst die okergelbe



Form des Eisenhydroxyds statt des gewünschten braun-roten Sols bildet.

Bei dickerem Pergamentpapier ist die Ausbeute an Kolloid größer als bei dünnem. Die Dialyse ist beim dicken langsamer. Deshalb wird die Wirkung der Zeit erfordernden Hydrolyse stärker. Aber bei gleicher Dialysedauer ist die Reinheit des Sols bei dünnem Papier größer als bei dickem. Kommt es darauf an, in möglichst kurzer Zeit ein möglichst reines Sol zu erhalten, so dialysiere man bei Siedetemperatur mit dünnem Pergamentpapier. Man kann dann in zehn Stunden ein Sol von solcher Reinheit erhalten, wie nach der alten Methode erst nach einigen Monaten.

R. E. Lg.

Weissenberger, G., Ueber das Gleichgewicht  $\text{BaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . (Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 257—270, 1914.)

Bei der Löslichkeitsbestimmung des  $\text{BaCO}_3$  in Wasser spielt die  $\text{CO}_2$  eine außerordentliche Rolle. 9,10<sup>-3</sup> g  $\text{CO}_2$  genügen, um die Menge des  $\text{BaCO}_3$  in 2,5 Liter der Lösung bei 14° zu verdoppeln. Deshalb versuchte Verf., möglichst ohne  $\text{CO}_2$  zu arbeiten. Das gelang jedoch nicht vollständig. Die noch vorhandene Menge „wäre nun allerdings zu klein, um merkliche Wirkungen auszuüben. Doch ist zu bedenken, daß die besprochenen Beziehungen für einen Ueberschuß des Lösemittels gegenüber dem Bodenkörper gelten. Im vorliegenden Falle handelt es sich aber um Flüssigkeitshäutchen, welche den Teilchen der festen Substanz anhaften, und es ist möglich, daß unter diesen Umständen Oberflächenkräfte ins Spiel treten, und die adsorbierte  $\text{CO}_2$  ein Vielfaches jener berechneten Menge ausmacht.“

R. E. Lg.

## Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Angelis d'Ossat, G. de, Der Kalk und die amerikanischen Reben. (Staz. sperim. agrar. ital. 47, 603—620, 1914.)

Bekanntlich bestehen Beziehungen zwischen der Chlorose und dem Kalkgehalt des Bodens. Dabei kommt es sehr auf die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  an, so daß sich schon Unterschiede zwischen Kalzit und Aragonit herausstellen. Diese Löslichkeit kann durch Adsorption von Humus und Tonerdeverbindungen des Bodens herabgesetzt sein.

R. E. Lg.

Cushing, H. P., u. R. Ruedemann, Geologie der Saratoga-Quellen und ihrer Umgebung. (Univ. of the Stat. of New York Bull. Nr. 560, 1—177, 1914.)

Die Abhandlung enthält einige Abbildungen des „Cryptozoon proliferum“ in dem von alten Gletschern geschliffenen magnesiumhaltigen Kalkstein. Es sind große konzentrisch-schalige Gebilde, welche an Stromatolithe erinnern und nach Ansicht des Ref. trotz jener Benennung auf anorganischem Wege entstanden sein können.

R. E. Lg.

## Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Goethlin, G. F., Die doppelbrechenden Eigenschaften des Nervengewebes. (Svenska vetenskapsakad. Handl. 51, 1, 1913.)

Von den im Nervengewebe vorkommenden Stoffen besitzen nur die Glycerinophosphate, und zwar an-

scheinend wegen der in ihnen enthaltenen ungesättigten Fettsäureradikale, myelinbildende Eigenschaften. Reines Cholesterin, Sphingomyelin und Zerebron besitzt diese dagegen nicht.

Die Doppelbrechung der Markscheide hängt mit ihrer eigenartigen kristallinen Struktur zusammen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine Deformierung derselben durch Druck zur Entstehung von piezoelektrischen Eigenschaften Anlaß geben kann, was die mechanische Reizbarkeit der Nerven und der taktilen und akustischen Endapparate erklären könnte.

R. E. Lg.

Jobling, J. W., u. W. F. Petersen, Ueber die biologische Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren. (Zeitschr. f. Immunitätsf. u. exp. Ther. [I] 23, 71—82, 1914.)

Es wird nachgewiesen, daß dieselben die Wirkung der tryptischen und leukoproteolytischen Fermente hemmen, und zwar um so mehr, je höher die Jodzahl ist.

Bei der Anaphylatoxinbildung werden die Serum-lipoide adsorbiert und dadurch Serumweiß freigelegt.

Die mit Komplement behandelten Bakterien sind deshalb resistenter gegen Trypsin, weil das Serum-antitrypsin adsorbiert wurde.

R. E. Lg.

König, J., u. E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzen-Zellmembran. (Berlin, Julius Springer, 1914.)

Bezüglich der umfangreichen chemischen Einzelheiten dieser umfassenden Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. Es sei nur erwähnt, daß die Verf. von einer Einteilung in Ligno-, Pecto-, Muco-, Adipo- und Cutozellulosen absehen. Denn die die Zellulose begleitenden kohlenstoffreichen Verbindungen weisen bei allen untersuchten Stoffen einen nahezu gleichen Kohlenstoffgehalt auf und spalten sämtliche wenn auch wechselnde Mengen Methyl bzw. Azetyl ab. Die äußere Verschiedenheit der durch Behandeln der Pflanzenstoffe mit verdünnten Säuren und Alkalien bezw. mit Glycerinschwefelsäure erhaltenen Rückstände, der Rohfasern, kann auch recht wohl aus dem verschiedenen Mengenverhältnis der Bestandteile (aus dem Verhältnis von Zellulose zu dem kohlenstoffreichen Begleitstoff und dem Kutin) und ferner in der verschiedenen Höhe und Art der Alkylierung sowie der Kondensationsstufe erklärt werden.

Aus ihren Versuchen über den Einfluß von Lösemitteln schließen die Verf., „daß es völlig irrig ist, zwischen der Zellulose und ihren Begleitstoffen eine chemische Bindung anzunehmen“. [Man wäre geneigt, hier die Frage nach einer Adsorption der Begleitstoffe durch die Zellulose anzuregen, wenn die Gründe, welche die Verf. für ihre letzte Erklärung abgeben, nicht auch eine andere Deutung finden könnten. Ref.] „Man muß in der Zellmembran ein inniges Gemenge, eine Durchwachsung verschiedener Stoffe annehmen, von denen die eine oder die andere dem geschlossenen Ganzen entzogen werden kann, ohne daß dabei das ursprüngliche Gefüge gestört wird. Läge in der Zellmembran eine wirkliche chemische Verbindung zwischen Zellulose und Nichtzellulose vor, so würde durch die Entfernung einzelner Bestandteile ihre Form nicht erhalten bleiben können.“ [Eine Erhaltung der Form zeigt sich aber auch bei der von Rinne studierten Baueritisierung der Glimmer, die doch ursprünglich eine einheitliche chemische Verbindung darstellten. Ref.]

R. E. Lg.

## Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Stransky, E., Untersuchungen über die Magnesiumnarkose. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 78, 122—153, 1914.)

Zwar nehmen hierbei die Ganglienzellen Mg auf und entquellen hierbei. Da aber Ca-Salze dasselbe tun (Na-Salze nicht), kann die Narkose nicht mit dieser Entquellung in Zusammenhang stehen. Sie wird auf das veränderte Verhältnis Ca:Mg, zugunsten des letzteren, in Blutplasma zurückgeführt.

R. E. Lg.

Tscheboksarow, M. N., Ueber den Einfluß der Jodverbindungen auf die Viskosität des Blutes. (Zeitschr. f. d. ges. exp. Med. 1, 168, 1914.)

Verschiedene Forscher hatten eine Verminderung der Viskosität des Blutes nach Injektionen von Jodalkalien gefunden. [Literatur vgl. in A. E. Lampé, R. E. Liesegang u. H. Klose „Die Basedow'sche Krankheit“, Tübingen 1912, 754.] Verf. bestreitet dieselbe.

R. E. Lg.

## Arbeiten technischen Inhalts.

### b) Metallurgie.

Vogel, R., Ueber Cer-Eisenlegierungen. (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 99, 25—49, 1917.)

Eine eigenartige innere Dispersität verleiht den gewöhnlich verwandten Legierungen mit etwa 70 Proz. Ce eine verhältnismäßig gute Widerstandsfähigkeit gegen den Luftsauerstoff. Die leicht oxydablen Certheilchen, welche als Initialzündler wirken, sind nämlich von den Kristalliten der Ce-Fe-Verbindungen, welche die eigentlichen Träger der Pyrophorität sind, umhüllt. Die Abschließung wird natürlich um so unvollkommener, je mehr die Menge der Kristallite der Verbindungen abnimmt.

Cer wird in der Nähe eines Schmelzpunktes plastisch. Deshalb zeigt 6239, bei welcher Temperatur Muthmann einen Stahlstift im Cer einsinken sah, noch nicht dessen Schmelzpunkt an.

R. E. Lg.

### c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Plenske, E., Beitrag zur Herstellung von Schwarzglas. (Sprechsaal 46, 612—614, 1913.)

Häufig wird unnötig viel Metalloxyd in das Glas hineingebracht. Dadurch vermindert sich die Viskosität der Glasmasse, sie neigt mehr zur Entglasung und die Sprödigkeit des erstarrten Glases steigt.

R. E. Lg.

Rieke, R., u. K. Endell, Ueber die Entglasung von Quarzgläsern. (Silikat-Zeitschr. 1, 6 bis 12, 1913.)

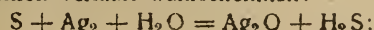
Quarzglas wandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 1100—1200° in  $\beta$ -Cristobalit um. Geht die Temperatur wieder zurück, so tritt bei 230° die Bildung von  $\alpha$ -Cristobalit ein. Dadurch wird der Dispersitätsgrad ein ganz anderer: Es tritt Entglasung ein. Das Material wird brüchig und gasdurchlässiger. Klar geschmolzenes, durchsichtiges, blasenfreies Quarzglas neigt am wenigsten zur Entglasung. Durch fein verteilte Luftbläschen, oberflächliche Verunreinigungen, sowie im Glas suspendierte feinste Teilchen, wie sie in dem Titanoxyd oder Zirkonoxyd enthaltenden Siloxyd vorhanden sind, wird die Entglasung befördert.

R. E. Lg.

### d) Photographie.

Lumière, A. L., u. Seyewetz, Schwefeltonung mit kolloidem Schwefel. (Jahrb. f. Photogr. u. Repr. 28, 352—354, 1914.)

Bisher mußte man, wenn man klare Weißen haben wollte, die Tonung mit dem aus Thiosulfat und Alaun naszierenden Schwefel bei etwa 80° vornehmen. Dazu mußte die Gelatineschicht des Silberbildes erst gegerbt werden. Die Gelbfärbung der Lichter, welche sonst bei der kalten Tonung eintreten würde, bleibt aus, wenn man die Thiosulfatlösung mit einem Schutzkolloid, z. B. Albumin, Leim, Dextrin, Gummiarabikum versetzt und vor dem Gebrauch HCl zugibt. Am besten bewährte sich: Wasser 1000 ccm, Natriumthiosulfat 125 g, 50 prozentige Dextrinlösung 250 ccm. Vor dem Gebrauch kommen 50 ccm HCl hinzu. Die Mischung trübt sich allmählich, der Schwefel fällt aber nicht aus. Bei der 20 Minuten langen Behandlung mit diesem Bad verändern sich die schwarzen Brom- oder Chlorsilberdrucke scheinbar nicht. Beim Wässern tonen sie aber. Nach etwa anderthalb Stunden ist ein brauner Ton vorhanden. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich:



Lumière bringen unter dem Namen „Virage Sep“ eine Mischung in fester Form in den Handel, die Thiosulfat, Dextrin und Natriumbisulfat enthält und durch einfaches Lösen in Wasser kolloiden Schwefel gibt.

R. E. Lg.

### k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel usw.

Andés, L. E., Anstrichöle aus nicht oder schwach trocknenden Ölen. (Farben-Ztg. 22, 388—389, 1917.)

Alle nicht oder schwach trocknenden Öle haben die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Metalloxyden, wie sie bei der Herstellung von Anstrichölen nach dem veralteten Kochverfahren, und ehe man deren harzsaure Verbindungen kannte, Verwendung fanden, ölsäure Verbindungen dicklichen, ja selbst gelatinösen Charakters zu bilden, so daß deren Benutzung ausgeschlossen war. Beim Auflösen harzsaurer Metalloxyde darin tritt zwar keine Verdickung ein, aber die Trockenfähigkeit ist keine hervorragende. Nun zeigt sich, daß man einen kleinen Zusatz dieser Öle zu Leinölfirnis machen kann, ohne daß dessen Trocknungszeit dadurch wesentlich verlängert wird. Erreicht der Zusatz 15—20 Proz., so scheidet sich aber ein Teil des Oels auf der trocknenden Schicht als fettiger, abwischarer Hauch aus. Zusatz einer Körperfarbe verhindert diese Sonderung. „Wir haben es hier mit einem Film zu tun, in dem das Mineralöl in sehr fein verteiltem Zustande von dem Film umhüllt erscheint.“

R. E. Lg.

### l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Nottin, P., Der Einfluß des Quecksilbers auf die alkoholische Gärung. (Compt. rend. 157, 1005—1008, 1913.)

Dieser Einfluß soll in der Hauptsache ein rein mechanischer sein: Als verteilter fester Körper hindert es die Uebersättigung der Masse mit  $CO_2$ . Dadurch ist eine bessere Atmung möglich und damit ein stärkeres Wachstum der Hefe. Eine Hemmung tritt natürlich ein, wenn sich zu viel giftige Hg-Salze bilden.

R. E. Lg.



*m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.*

Lehmann, E., **Einfache Gehaltsbestimmung von Argentinum colloidal.** (Arch. d. Pharm. 252, 9—11, 1914.)

Das organische Schutzkolloid wird folgendermaßen zerstört: 0,2 g des Silberpräparates werden in 10 cm Wasser verteilt, langsam 10 cm konzentrierte  $H_2SO_4$  und darauf 2 g feingepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt. Nach einer Viertelstunde erhitzt man die Flüssigkeit und setzt nach deren Erkalten 50 cm Wasser zu. Der Mangansuperoxyd-Ueberschuß wird durch so viel Ferrosulfat zerstört, daß die Lösung hellgelb und klar ist. Die Silberbestimmung wird durch Titration mit 0,1-n Rhodanammun vorgenommen. Je 1 cm derselben entsprechen 0,108 Silber. R. E. Lg.

Schneider, **Lebertranemulsion.** (Apoth.-Ztg. 15, 234, 1915.)

Folgende Reihenfolge der Mischung wird vorgeschlagen: Zusatz der Leimlösung und des Zuckersirups zu dem pulverisierten Tragant und Gummiarabikum. Nach einem Tage werden das Kalziumhypophosphit und dann der mit Benzoldehyd versetzte Lebertran unter starkem Schlagen zugesetzt.

R. E. Lg.

*n) Abwässer.*

Anonym, **Kesselsteinfarben und Kesselsteinmittel.** (Farben-Ztg. 22, 410—411, 1917.)

Die gerbstoffhaltigen Lösemittel wirken teilweise dadurch, daß sie sich als eine schlüpfrige Schicht an den Kesselwandungen ansetzen. Dadurch wird das Festbrennen des Kesselsteins erschwert. R. E. Lg.

Cox, A. J., G. W. Heise u. V. Q. Gana, **Die Beschaffung von Wasser auf den Philippinen.** (The Philippine Journ. of Sc. 9, A. 273—411, 1914.)

Um bei härterem Wasser das feste Anhaften des Kesselsteins zu verhindern und ein leichter entfernbares Sediment zu erzeugen, hat sich auch ein Zusatz von „Kerosen“ bewährt, d. h. der Rückstand der Petroleumraffinerie. Auch Zusatz von Tannin oder anderen Holzextrakten führt zu der disperseren Form.

R. E. Lg.

Kisskalt, K., **Die Brauchbarkeit des Ozonverfahrens zur Reinigung von Flußwasser.** (Journ. f. Gasbel. 58, 155—157, 1915.)

Das an sich zur Befreiung von pathogenen Keimen ausgezeichnete Ozonverfahren muß mit der Ausflockung durch Alaun vereinigt werden, da sonst das Wasser trüb bleibt. [Das gleiche findet auch F. Schütz, Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. 79, 359—435, 1915.] R. E. Lg.

## Bücherbesprechungen.

Raum und Zeit in der gegenwärtigen Physik. Zur Einführung in das Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie. Von M. Schlick. 63 S. (Berlin 1917, Verlag von J. Springer.) M. 2,40.

Ich denke daran, wie Leute, die mathematisch ziemlich gebildet waren, vor einem Vortrag, den Einstein vor einem breiteren Publikum halten sollte, fürchteten, sie würden nicht mit kommen. Und in Wirklichkeit brachte es Einstein doch fertig, die Grundlagen seiner wissenschafterschütternden Ge-

danken selbst den mathematisch Ungebildeten verständlich zu machen. So, als ginge diese Umwälzung überhaupt nicht von der Mathematik aus. — Dieses Kunststück bringt hier auch Schlick fertig. Und er hat recht, wenn er sagt, daß eine weitere Verbreitung der Einstein'schen Gedanken nur dann möglich ist, wenn sie ohne die höchst komplizierten mathematischen Hilfsmittel vorgetragen werden.

Seltsame Gedanken können bei einem Kolloidforscher kommen, wenn er z. B. im zweiten Kapitel von der Fiktion Poincaré's liest, daß sich über Nacht sämtliche Körper der Welt um das Hundertfache ihres ursprünglichen Betrags vergrößern, und wir morgens nichts davon merken. Zur Beseitigung der Scheu vor derartigen Gedankengängen wird das Schlick'sche Buch wirksam beitragen. R. E. Lg.

## Notizen.

Am 31. Oktober fiel auf dem Felde der Ehre als Major und Bataillons-Führer im Alter von 49 Jahren

**Professor Dr. Eduard Jordis.**

Die Kolloidchemie verdankt ihm den Begriff der „solbildenden Ionen“ und zahlreiche eingehende Untersuchungen über die kolloiden Eigenschaften der Kieselsäure und ihrer Verbindungen. Sie verliert in ihm einen ihrer eifrigsten Förderer.

Dr. E. Wilke habilitierte sich an der Universität Heidelberg für Chemie mit einer Antrittsvorlesung über „Kolloide und Kolloidchemie“.

Dr. A. F. Westgren wurde Dozent an der Universität Upsala.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift resp. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

**A. Kolloid-Zeitschrift:**

- F. Kirchhof: Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad.
- H. Koch: Ueber die Adsorption von Natriumaurichlorid an Kohle und die Bestimmung des Goldes im Meerwasser.
- R. Lauffmann: Fortschritte der Oerbereichemie.
- R. Haller: Ueber Farbstoffgallerten.
- Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen.
- A. Rosenheim und G. Jander: Ueber die Tellursäure und ihre Alkalisalze in ihrem Verhalten als Halbkolloide.
- J. Lifschitz: Zur Optik disperser Systeme, I.

**B. Kolloidchemische Beihefte:**

- Mitteilung aus dem Staatl. Kautschuk-Prüfungsamt Delft.
- Josef Spek: Differenzen im Quellungsgrad des Plasmakolloides als eine Ursache der Gastrula-invagination, sowie der Einstülpungen und Faltungen von Zellplatten überhaupt.
- G. Leysieffer: Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Viskosität und Nitrierprozeß bei Zellulosenitratlösungen usw.

## Schluß des XXI. Bandes.

Titel und Inhaltsverzeichnis zum XXI. Bande liegt diesem Hefte bei.



BAND XXI

JULI 1917

HEFT 1

# KOLLOID-ZEITSCHRIFT

**Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie**

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

**Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie**

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker  
herausgegeben von

**Prof. Dr. Wolfgang Ostwald**

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

.....

## INHALTS-VERZEICHNIS:

<b>Ehrenberg, Paul, Erna Hahn und Otto Nolte</b> (Göttingen), Die Schichtenbildung, zumal von Boden- und Tonrübungen, ihre Erklärung und ihre Heranziehung zur landwirtschaftlichen Bodenuntersuchung. . . . .	1
<b>The Svedberg</b> (Upsala), Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten. Vierte Mitteilung (mit 2 Abb.) . . . . .	19
<b>Kruyt, H. R., und J. M. Kolkthoff</b> (Utrecht), Farbwechsel und Dispersitätsgrad bei Indikatoren . . . . .	22
<b>Dittler, E.</b> (Wien), Ueber die Adsorption von Schwefelsäure durch Eisenhydroxyd und Bildung kolloiden Schwefels aus Sulfiden . . . . .	27
<b>Lüppo-Cramer</b> (Frankfurt a. M.), Kolloidchemie und Photographie. XLV. Die photophysikalische „Zerstäubung“ der Silberhaloide als Folge der Halogenexplosion (mit 2 Abb.) . . . . .	28
Literatur-Uebersicht . . . . .	32
<b>Referate:</b> Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik . . . . .	38
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie . . . . .	39
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse . . . . .	41
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie . . . . .	43
Arbeiten über Biochemie und Physiologie . . . . .	44
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie . . . . .	45
Arbeiten technischen Inhalts . . . . .	45
Notizen . . . . .	48

**Verlag von THEODOR STEINKOPFF, Dresden und Leipzig**





## Ständige Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift:

Dr. N. H. Alcock, London  
 Prof. Dr. J. Amann, Lausanne  
 Prof. Dr. H. Ambronn, Jena  
 Prof. Dr. K. Arndt, Charlottenburg  
 Prof. Dr. H. Aron, Breslau  
 Prof. Dr. A. Ascoli, Mailand  
 Prof. Dr. M. Ascoli, Univ. Catania  
 Dr. W. Bachmann, Univ. Göttingen  
 Dr. J. W. C. Bain, Univ. of Bristol  
 Prof. Dr. C. Barus, Brown-Univ.  
 Providence Rhode Island U. S. A.  
 Prof. Dr. W. M. Bayliss, Un.-Coll. Lond.  
 Prof. Dr. H. Bechhold, Kgl. Inst. f.  
 exp. Therapie Frankfurt a. M.  
 † Prof. Dr. J. M. van Bemmelen,  
 Univ. Leiden  
 Prof. Dr. C. Benedicks, Stockholm  
 Doz. Dr. J. Billiter, Univ. Wien  
 Prof. Dr. W. Biltz, Bergak. Clausthal  
 Prof. Dr. F. Bottazzi, Univ. Neapel  
 Prof. Dr. G. Bredig, Techn. Hoch-  
 schule, Karlsruhe  
 Dipl.-Ing. H. Brehm, Pflanzenphysi-  
 ologische Versuchsst. Dresden  
 Prof. Dr. G. Bruni, Univ. Padua  
 Prof. Dr. B. H. Buxton, New York  
 Geheimr. Prof. Dr. O. Bütschli,  
 Zoolog. Inst. Univ. Heidelberg  
 Prof. Dr. M. Ch. Dhéré, Physiol.  
 Inst. d. Univ. Freiburg (Schweiz)  
 Dr. R. Dittmar, Graz  
 Hofrat Prof. Dr. C. Doelter, Wien,  
 Miner. Institut der Universität  
 Ing. Dr. J. Donau, Hochschule Graz  
 Prof. Dr. F. G. Donnan, Un. London  
 Prof. Dr. W. P. Dreaper, London  
 Prof. Dr. G. Dreyer, Oxford  
 Dr. J. Duclaux, Paris, Institut Pasteur  
 Prof. Dr. A. Dumanski, Landwirtschaftl.  
 Inst. Woronesch  
 Prof. Dr. P. Ehrenberg, Forst-  
 akademie Hann.-Münden  
 Priv.-Doz. Dr. F. Ehrenhaft, Wien  
 Brauereibes. F. Emslander, Regensb.  
 Dr. E. Fickendey, Viktoria  
 Prof. Dr. A. Findlay, U. Birmingham  
 Prof. Dr. M. H. Fischer, Cincinnati  
 Dr. E. Fouard, Paris, Inst. Pasteur  
 Prof. Dr. Walter Frei, Zürich, vet-  
 patholog. Institut der Universität  
 Prof. Dr. H. Freundlich, Braunschw.  
 Prof. Dr. G. Galeotti, Univ. Neapel  
 Dr. N. Gaidukov, Jena  
 Prof. Dr. G. v. Georgievics, Prag  
 Prof. Dr. Fr. Goppelsroeder, Basel

Prof. Dr. O. Gros, Univ. Halle  
 Prof. Dr. A. Gutbier, Hochs. Stuttgart  
 Dr. R. Haller, Großenhain  
 Dr. W. B. Hardy, Univ. Cambridge  
 Wm. Harrison, Manchester  
 E. Hatschek, London  
 Prof. Dr. L. J. Henderson, Cam-  
 bridge, Harvard-University (Mass.)  
 Prof. Dr. V. Henri, Sorbonne Paris  
 Prof. Dr. A. Herzog, Textilsch. Sorau  
 Prof. Dr. O. Herzog, Hochschule Prag  
 Prof. Dr. D. Holde, Gr.-Lichterfelde  
 Prof. Dr. R. Höber, Univ. Kiel  
 Prof. K. Jnouve, Mediz. Fakultät  
 der Univ. Kyoto, Japan  
 Prof. Dr. G. van Iterson, Techn.  
 Hochschule, Delft.  
 J. H. Johnston, Hampton (Engl.)  
 Pr.-Doz. Dr. F. A. Jolles, Wien  
 Prof. Dr. E. Jordis, Univ. Erlangen  
 Prof. Dr. M. Kimura, Univ. Kyoto  
 Prof. Dr. V. Kohlschütter, Straß-  
 burg  
 Dr. O. Kröhnke, Berlin-Wilmersd.  
 Dr. H. R. Kruyt, Univ. Utrecht  
 Prof. Dr. A. Lampa, Prag  
 Prof. Dr. K. Landsteiner, Wien  
 Prof. Dr. I. Leimdörfer, Budapest  
 Dr. P. A. Levene, The Rockefeller  
 Inst. for Med. Research New York  
 † Dr. S. J. Levites, St. Petersburg  
 Prof. Dr. med. L. Lichtwitz, Götting.  
 Raph. E. Liesegang, Frankfurt a. M.  
 Prof. Dr. R. S. Lillie, Mar. Biological  
 Laboratory, Woods Hole, Mass.  
 Prof. Dr. J. Loeb, New York  
 Pr.-Doz. Dr. S. Loewe, Göttingen  
 Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden  
 Dr. Lüppo-Cramer, Frankfurt M.  
 Prof. Dr. G. Malfitano, Paris, Inst. Past.  
 Prof. Dr. G. Mann, Tulane Un. U. S. A.  
 Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn  
 Prof. Dr. A. P. Mathews, Un. Chicago  
 Dr. André Mayer, Paris, Coll. France  
 Priv.-Doz. Dr. W. Mecklenburg,  
 Charlottenburg  
 Prof. Dr. L. Michaelis, Berlin  
 Dr. A. Müller, Fürstenwalde, Spree  
 Prof. Dr. E. Müller, Hochschule, Dresden  
 Prof. Dr. C. Neuberg, Univ. Berlin  
 Pr.-Doz. Dr. Sv. Odén, Upsala  
 Prof. Dr. W. Osborne, Univ. Mel-  
 bourne, Vikt. Australia  
 Prof. Dr. K. Paal, Leipzig

Prof. Dr. N. Pappadà, Univ. Cremona  
 Prof. Dr. E. Paternò, Univ. Rom  
 Prof. Dr. W. Pauli, Wien  
 Dr. P. Pawlow, Realschule Odessa  
 Prof. Dr. L. Pelet-Jolivet, Lab.  
 de Chim. industr. Univ. Lausanne  
 Prof. Dr. J. Perrin, Paris, Sorbonne  
 Dr. O. Porges, Wien  
 Prof. Dr. H. R. Procter, Univ. Leeds  
 Prof. Dr. G. Quincke, Un. Heidelberg  
 Prof. Dr. E. Rammann, Un. München  
 Prof. Dr. W. Ramsden, Oxford  
 Prof. Dr. L. Rhumbler, Münden  
 Dr. A. Ricevuto, Trapani (Ital.)  
 Prof. Dr. T. B. Robertson, Univ.  
 Berkeley, Cal.  
 Prof. Dr. P. Rohland, Stuttgart  
 Prof. Dr. W. Ruhland, Univ. Halle  
 Prof. Dr. A. Sabanejeff, Un. Moskau  
 Priv.-Doz. Dr. A. Scala, Univ. Rom  
 Prof. Dr. O. Scarpa, Polyt. Neapel  
 Prof. Dr. H. Schade, Univ. Kiel  
 Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Ebersw.  
 Dr. H. Siedentopf, Jena  
 Prof. Dr. M. Smoluchowski, Univ.  
 Krakau  
 Dr. D. Spence, Research Labora-  
 tories the Diamond Rubber Co.,  
 Akron, Ohio, U. S. A.  
 Prof. Dr. K. Spiro, Univ. Straßburg  
 Dr. W. Ssadikow, St. Petersburg  
 Staatl. Kautschukprüfungsamt u. Be-  
 ratungsstelle f. Kautschukhandel  
 u. -Industrie, Delft. (Dir. Dr. G.  
 van Rossem.)  
 Prof. Dr. E. Stiasny, Liverpool  
 Dr. C. Stiepel, Berlin  
 Prof. Dr. TheSvedberg, Univ. Upsala  
 Prof. Dr. F. Tangl, Budapest  
 Prof. Dr. R. Tolman, Berkeley  
 Pr.-Doz. Dr. A. Titoff, Moskau  
 Priv.-Doz. Dr. C. Thomaë, Gießen  
 Dr. L. Vanino, München  
 Prof. Dr. E. Wedekind, Straßburg  
 Prof. Dr. P. P. von Weimarn,  
 Berginst., St. Petersburg  
 Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann,  
 Physik. Inst. d. Univ. Erlangen  
 Prof. Dr. G. Wiegner, Zürich  
 Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt  
 Prof. Dr. L. Wöhler, Hochschule, Karlsruhe  
 Dr. H. W. Woudstra, Helder (Holl.)  
 Pr.-Doz. Dr. P. S. Zacharias, Athen  
 Prof. Dr. L. Zoja, Univ. Parma  
 Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich im Umfange von durchschnittlich 3 Bogen (= 48 Seiten); 6 Hefte (inklusive Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- u. Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes M. 18.—**

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Annoncen usw. sind direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Blasewitz, Residenzstr. 12b**; zu richten;

alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Redakteur Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, Großbothen (Kgr. Sachsen), Waldhaus** zu richten.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden und von ihm honorierten Originalarbeiten innerhalb der gesetzlichen Frist vor.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 25 Separate in besonderem Umschlag gehftet kostenlos. Weitere Exemplare werden nach folgenden Sätzen berechnet:

Stück	4 Seit.	8 Seit.	12 Seit.	16 Seit.
25	4.—	6.—	8.—	10.—
50	6.—	9.—	11.50	13.50
75	8.—	12.—	15.—	18.—
100	9.—	14.—	18.—	22.—

Die Kosten vermindern sich progressiv mit steigender Auflage. Eine größere Anzahl (mehr als 100 Exemplare) wird von Fall zu Fall besonders berechnet.

Separate von 6, 10, 14 Seiten Umfang müssen der schwierigeren Herstellung wegen ebenso wie solche von 8, 12, 16 Seiten be-  
rechnet werden.





**FILTRIR PAPIER**

*In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30-jähriger Erfahrung unsere*

**Filtrirpapier = Sonderheiten**

*für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie. Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaen eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.*

**Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)**

# Bezugsquellen-Liste

## für die reine und die in der Technik angewandte Kolloid-Chemie

Die Firmenaufnahme kann jederzeit erfolgen, neue Rubriken werden auf Wunsch gern und kostenlos eröffnet

**Eine Rubrik kostet M. 10.— pro Jahr (12 mal)**

\*) bedeutet, daß in einem besonderen Inserat der betr. Firma Näheres zu ersehen ist.

☛ Der Auftrag gilt als fortbestehend, wenn er nicht vor der letzten Aufnahme gekündigt wird. ☛

### Abdampfschalen

### Abfälle aller Art

Leim, Leder, Knochen, Kautschuk,  
Horn, Zelluloid usw.

### Abwässer - Reinigung

### Akkumulatoren

### Analysen

Dr. Rudolf Ditmar, Graz  
Dr. Rob. Henriques Nachf.,  
Berlin

### Anilinfarben

### Apparate, chemische

(für Laboratorium und Betrieb,  
s. a. Glasapparate)

Ludwig H. Zeller, Leipzig VII

Georg Schmidt & v. d. Eltz,  
Schmiedefeld i. Th.

Porzellanfabrik Teltow

Robert Goetze, Leipzig,  
Härtelstraße 4

### Apparate für Knochenentfettung und Leimfabrikation

Sudenburger Maschinenfabrik u.  
Eisengießerei - Aktien - Ges. zu  
Magdeburg - S.

### Azeton

### Baumwolle, gebleicht

Peter Temming, Bühl, O.-Elsaß,  
und Glückstadt i. Holstein

### Bleiwaren (für Auskleidungen)

Kirchhoff & Lehr, Arnsdorf i. S.

### Ceriumsalze

### Chemikalien aller Art

(für Laboratorium und Betrieb)

### Chemische Laboratorien

Dr. Rudolf Ditmar, Graz  
Dr. Rob. Henriques Nachf.,  
Berlin

### Colorimeter aller Art



# Eine Rubrik kostet nur Mark 10.— fürs Jahr

## Einrichtungen für Laboratorien (s. a. Glasapparate)

Porzellanfabrik Teltow  
Robert Goetze, Leipzig,  
Härtelstraße 4

## Einrichtungen, kompl. maschin., für Spezialfabriken

## Entstäubungs- u. Lüftungsanlag. Explosionssichere Gefäße

## Extraktions-Anlagen

Maschinenbau - Akt.-Ges.,  
Golzen-Grimma

## Farben aller Art (s. a. Anilinfarben)

## Fernrohre

Carl Zeiss, Jena  
Voigtländer & Sohn A. G.,  
Braunschweig

## Feuerfeste Produkte

## Filtrier-Papier

Carl Schleicher & Schüll, Düren  
(Rheinland)

## Gelatine (für wissenschaftliche Unter- suchungen und für die Technik)

Stoeß & Co., Ziegelhausen bei  
Heidelberg

Göppinger Gelatinefabriken  
Paul Koepff, Göppingen

Carl Ewald, Gelatine u. Gelatine-  
leimfabriken, Sobernheim, Rhld.

## Gerberei-Einrichtungen

## Gerberei-Materialien

## Glasapparate, Glasmeßgeräte, Hohlglaswaren

Höllein & Reinhardt, Neuhaus i. T.  
Georg Schmidt & v. d. Eltz,  
Schmiedefeld i. Th.

Fritz Köhler, Leipzig, Univer-  
sitätsmechaniker a. D.

Robert Goetze, Leipzig,  
Härtelstraße 4

## Gold-, Silber- und Platinsalze

## Gummiwaren (s. a. Packungen)

## Hartgummi-Röhren

## Hydrozellulose

Peter Temming, Bühl, O.-Elsaß,  
und Glückstadt i. Holstein

## Kardioid-Kondensoren

Carl Zeiss, Jena

## Kasein

## Klischee- und Aufbewahrungs- schränke

Otto Krüger jun., Berlin-Südende  
Mittelstr. 15

## Knochen-Entfettungs-Anlagen

Knochenkohle  
Kollodium  
Kolloid-Lampen  
Kolloid-Literatur (s. Literatur)  
Konsistenz-Prüfer

## Kontor-Möbel

Heinr. F. Schulze, Dresden

## Kugelmühlen

## Laboratorien f. Untersuchungen (s. chem. Labor.)

Dr. Rob. Henriques Nachf.,  
Berlin

## Laboratoriums-Einrichtung

Ludwig H. Zeller, Leipzig VII  
Georg Schmidt & v. d. Eltz,  
Schmiedefeld i. Th.  
Robert Goetze, Leipzig,  
Härtelstraße 4

## Leim

## Leimfabrikation

Einrichtungen für die  
Sudenburger Maschinenfabrik u.  
Eisengießerei - Aktien - Ges. zu  
Magdeburg-S.

## Literatur aus dem Gebiete der reinen u. angewandten Kolloidchemie

Theodor Steinkopff, Dresden  
und Leipzig  
Buchhandlung Gustav Fock,  
G. m. b. H., Leipzig

s. a. besonderes Verzeichnis in diesem Heft

## Lüftungs-Anlagen

## Maschinen Spezialität:

## Meßgeräte

Robert Goetze, Leipzig,  
Härtelstraße 4

## Metallfäden-Lampen

(s. Kolloid-Lampen)

## Mikroskope

C. Reichert, opt. Werke, Wien VIII  
Carl Zeiss, Jena  
Voigtländer & Sohn A. G.,  
Braunschweig

## Nitrierbaumwolle

für Pulver und Kunstseide

Gronauer Baumwoll-Industrie,  
G. m. b. H.

Peter Temming, Bühl, O.-Elsaß,  
und Glückstadt i. Holstein

## Packpapier

Heinr. F. Schulze, Dresden

## Paraboloid-Kondensoren

Carl Zeiss, Jena

## Patentanwälte

Dr. Franz Düring, Chemiker,  
Berlin SW 61, Gitschinerstr. 6  
Dipl.-Ingenieur Dr. Landenberger,  
Berlin SW 61, Gitschinerstr. 14

## Pergament- u. Pergamynpapier

Heinr. F. Schulze, Dresden

## Photographische Apparate für Mikrophotographie

Voigtländer & Sohn A. G.,  
Braunschweig

## Porzellan für chemische Zwecke

Porzellanfabrik Teltow

## Präzisionswagen

## Prismen-Fernrohre

Voigtländer & Sohn A. G.,  
Braunschweig

## Salzsäure

## Schmelzöfen

Deutsche Gold- und Silber-  
Scheideanstalt, vorm. Roessler,  
Frankfurt a. M.

## Schreibmaschinen

Seidel & Naumann A.-G., Dresden

## Schutzbrillen nebst Respiratoren

K. P. Simmelbauer & Cie.,  
Montigny

## Seifenfabrikation, Materialien für die Spezialitäten: „Tetrapol“

für Textilindustrie  
Krefelder Seifenfabrik Stock-  
hausen & Traiser

## Selen

## Seltene Erden und Salze

## Thermometer

Georg Schmidt & v. d. Eltz,  
Schmiedefeld i. Th.

Robert Goetze, Leipzig,  
Härtelstraße 4

Keiner, Schramm & Co., G. m. b. H.  
Arlesberg Nr. 54 (Thür.)

## Thermostaten aller Art

Ludw. Karl Herrmann,  
Leipzig, Seeburgstraße 47  
Lindenstraße 16

## Thorium

## Ultramikroskope

Carl Zeiss, Jena

## Vakuumverdampf-Anlagen

Maschinenbau - Akt.-Ges.,  
Golzen-Grimma  
Sudenburger Maschinenfabrik u.  
Eisengießerei - Aktien - Ges. zu  
Magdeburg-S.

## Viskosimeter aller Art

## Wagen und Präzisionswagen



Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Demnächst erscheint:

# DAS EISEN

und seine Verbindungen

Eine Monographie auf physikalisch-chemischer Grundlage

von

DR. ERICH MUELLER

o. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und  
physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit einem Anhang über

# LEGIERUNGEN

von

DR. G. GRUBE

a. o. Professor und Vorstand des Laboratoriums für physikalische  
Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Stuttgart

Groß 8° Format mit zahlreichen Textfiguren

ca. 36 Bogen Umfang

Preis etwa Mk. 20.—, in Leinen gebunden Mk. 22.—

Eine zeitgemäße ausführliche und leicht verständliche Monographie des Eisens und seiner Verbindungen hat bisher gefehlt. Die Chemie des Eisens ist so umfangreich und weitgehend erforscht, wie die nur weniger Elemente. Ihre Behandlung vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus bietet daher für jeden eine Fülle von Belehrung, der sich mit denjenigen neueren Anschauungen vertraut machen will, welche die chemische Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten auf eine höhere Warte gehoben haben.

Die Anwendung des Eisens und seiner Legierungen ist eine so gewaltige und vielseitige, daß ebenso wie die Chemiker auch die Praktiker das weitgehendste Interesse an einer solchen Monographie haben.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

# DIE BODEN-KOLLOIDE

(Die Kolloide in Land- und Forstwirtschaft, I. Teil)

Von Prof. Dr. P. Ehrenberg

XII und 563 Seiten Oktav mit 8 Textfiguren. Preis in Leinenband Mk. 14.50.

*Forstwirtschaftliches Zentralblatt:*

... Als Einleitung gibt der Verfasser einen Abriß der Kolloidchemie (S. 1—39), dazu folgt der I. Abschnitt: Die verschiedenen Bodenkolloide und ihre Eigenschaften (S. 40—133), hierauf der große und besonders wichtige II. Abschnitt: Die Wirkungen der Bodenkolloide (S. 134—519). In dem letzteren werden eingehend behandelt die Kolloide des Bodens unter dem Einfluß 1. der verschiedenen

Naturkräfte (S. 138—354), 2. der verschiedenen Kulturkräfte (S. 355—519). Besondere Erwähnung verdient noch das sehr eingehend und mit großer Sorgfalt bearbeitete alphabetische Sachverzeichnis (S. 532—563), das auf ein ungemein reichhaltiges Namenverzeichnis folgt. Jedenfalls dürfen wir uns freuen, daß wir das Buch haben, und es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß es sich rasch einbürgern und große Verbreitung finden wird.  
Prof. Dr. Hornberger.



# Kolloidchemische Beihefte

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig

Die „Beihefte“, die zur Aufnahme größerer Arbeiten mehr monographischen Charakters bestimmt sind, erscheinen in Oktavformat in zwangloser Reihenfolge und je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Durchschnittlicher Umfang der Hefte 2–3 Bogen. 12 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes M. 12.—, des Einzelheftes M. 1.20.

## BAND I

- Schroeder, Joh. v.: Zur Kenntnis des Gerbprozesses.  
Mayer, Hans: Ueber eine elektrische Methode zur Messung der durch Belichtung in Chromogelatineschichten verursachten Veränderungen.  
Fischer, Martin H.: Das Oedem als kolloidchemisches Problem nebst Bemerkungen über die allgemeine Natur der Wasserbindung in Organismen.  
Sadikow, W. S.: Ueber das Verhalten der Kollaine oder Leimstoffe gegen Schwefelkohlenstoff.  
Perrin, J.: Die Brown'sche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle.  
Morawitz, H.: Ueber Adsorption und Kolloidfällung.  
Weimarn, P. P. von: Ueberättigung und Unterkühlung als grundlegende Ursache des dispersen Zustandes der Materie.  
Schade, H.: Ueber Konkrementbildung beim Vorgang der tropfgen Entmischung von Emulsionskolloiden (2 Tafeln); Ueber die Koexistenz des kristallinen und kolloiden Zustandes.  
Weimarn, P. P. von: Die Theorie der Herstellung und der Stabilität kolloider Lösungen, I.  
Keisermann, S.: Der Portlandzement, seine Hydratbildung und Konstitution.  
Wöhler, Lothar, u. W. Engels: Ueber die gegenseitige Beeinflussung kolloider Wolfram- und Molybdänsäure.

## BAND II

- Fribram, E.: Die Bedeutung der Quellung u. Entquellung für physiologische und pathologische Erscheinungen.  
Sahlbom, Naima: Kapillaranalyse kolloider Lösungen.  
Malfitano, G.: Ueber d. mizellaren od. „kolloiden“ Zustand.  
Wiegner, Georg: Ueber Emulsionskolloide (Emulse) nebst Bemerkungen zur Methodik der ultramikroskopischen Teilchenbestimmung.  
Procter, Henry, R.: Ueber die Einwirkung verdünnter Säuren und Salzlösungen auf Gelatine.  
Bemann, E.: Kolloidstudien bei bodenkundlichen Arbeiten.  
Fischer, M. H.: Beiträge zur kolloidchemischen Analyse der Adsorptions- und Sekretionsvorgänge.  
Leimdröcker, J.: Die technischen Seifen als kolloide Lösungen.  
Weimarn, P. P. von: Der kolloide Zustand und seine Bedeutung für die verschiedenen Zweige der Naturwissenschaft.  
Ostwald, Wo.: Ueber Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen.

## BAND III

- Liesegang, Raphael Ed.: Die Kolloidchemie der histologischen Silberfärbungen.  
Emslander, F.: Wodurch wird die Ausscheidung von Eiweiß im fertigen Flaschenbier verursacht, trotz normaler Behandlung im Sudhaus und Keller?  
Maffia, P.: Ueber das Adsorptionsgewicht im Graham'schen Eisenoxydhydrosol.  
Samec, M.: Studien über Pflanzenkolloide. I.  
Bottazzi, F.: Ueber eine genauere Definition der kolloiden Systeme und über die Systematik der Kolloide im allgemeinen.  
Ostwald, Wo.: Bemerkungen s. vorstehender Abhandlung.  
Mines, G. R.: Der Einfluß gewisser Ionen auf die elektrische Ladung von Oberflächen u. ihre Beziehungen zu einigen Problemen der Kolloidchemie und Biologie.  
Traube, J.: Ueber Oberflächenspannung und Flockung kolloider Systeme.  
Amann, J.: Ultramikroskopische Beobachtungen in Jodlösungen.  
Pauli, Wo.: Ueber den Zusammenhang von elektrischen, mechanischen und chemischen Vorgängen im Muskel.  
Hogan, James J., und Martin H. Fischer: Zur Theorie und Praxis der Transfusion.  
Poznjak, E.: Ueber den Quellungsdruck.

## BAND IV

- Ostwald, Wo.: Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie.  
Paine, H. H.: Die Koagulation von kolloidem Kupfer, Koagulationsgeschwindigkeit.  
Weimarn, P. P. von: Zur Systematik der Aggregatzustände der Materie; Die Theorie der Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen und Niederschläge, II.  
Samec, M.: Studien über Pflanzenkolloide. II.  
Weimarn, P. P. von: Wie erhält man eine dispersoide Lösung eines beliebigen Körpers?  
Frank, Jos.: Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften kolloider Lösungen.

- Benedicks, Carl: Die Natur der elektrischen Kolloidsynthese.  
Neubert, J. K.: Die Tonverflüssigung durch Alkali.  
Fischer, Martin H.: Weitere Beiträge zur Behandlung der Nephritis und verwandter Erscheinungen.  
Gutbier, A., und Fr. Heinrich: Studien über kolloides Selen. Die Reduktion wässriger Lösungen von seleniger Säure und die Reversibilität der dabei entstehenden dispersen Systeme.

## BAND V

- Meyer, A.: Beiträge zur Kenntnis der Gallerten, besonders der Stärkegalacten.  
Chick, Harriette, und C. J. Martin: Die Hitze-koagulation der Eiweißkörper.  
Samec, M., u. F. v. Hoeft: Stud. üb. Pflanzenkolloide. III.  
Gutbier, A., und C. Weingärtner: Studien über Schutzkolloide, I, II.  
Kruyt, H. R., und C. F. van Duin: Der Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf suspensioide Hydrosole.  
Navassart, M.: Kolloidchemische Studien am Tannin.  
Marc, R., und K. Sack: Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der Kolloide in Abwässern und über die Verwendung des Flüssigkeitsinterferometers bei der Wasseruntersuchung überhaupt.  
Arnold, R.: Exper. Untersuchungen über die Quellungs-fähigkeit der versch. Muskelarten in Säurelösungen.  
Kursmann, J.: Beiträge zur Kenntnis der Seifen.

## BAND VI

- Kirchhof, F.: Ueber die Quellung von vulkanisiertem Kautschuk.  
Samec, M.: Studien über Pflanzenkolloide. IV.  
Atterberg, Alb.: Die Eigenschaften der Bodenkörner und die Plastizität der Böden.  
Schwarz, M.: Probleme der Zelluloidchemie u. üb. die Notwendigkeit kolloidchem. Anschauung in dies. Industrie.  
Dietl, A.: Ueber die Kinetik der Sorption.  
Glówczyński, Z.: Ueber die Löslichkeit von Chlorsilber.  
Rosenbohm, E.: Ueber die Wärmeentwicklung bei der Quellung von Kolloiden.  
Schiff, P., und K. Arndt: Physikalisch-chemische Studien über Palmitatlösungen.  
Stintzing, H.: Der Einfluß des Lichtes auf kolloide Systeme.  
Freundlich, H., u. A. Poser: Ueber d. Einfluß der Natur des Adsorbens bei Adsorption aus wässriger Lösung.

## BAND VII

- Arisz, L.: Sol- und Gelzustand von Gelatinelösungen.  
Nordenson, H.: Ueber spontane Kolloidbildung von Metallen in Kontakt mit einem Dispersionsmittel.  
— Ueber Kolloidbildung von Metallen bei ihrer Bestrahlung mit Licht, Röntgen- und Radiumstrahlen, in Kontakt mit einem Dispersionsmittel.  
Samec, M., u. S. Jencic: Studien üb. Pflanzenkolloide. V.  
Freundlich, H., und W. Leonhardt: Ueber negative Hydroxydsol.  
Arendt, O.: Zum zeitlichen Verlauf der Adsorption.  
Wintgen, R.: Untersuchungen über die Dichte und Lichtbrechung kolloider Lösungen.

## BAND VIII

- Haller, R.: Beiträge zur Kenntnis der Wirkung der Verdickungen in Druckfarben.  
Samec, M.: Studien über Pflanzenkolloide. VI.  
Gann, J. A.: Ueber die Koagulationsgeschwindigkeit des  $Al(OH)_3$ -Sols.  
— Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution von organischen Verbindungen und ihrer Fähigkeit, saure Goldhydrosol zu fällen.  
Rickenbacher, W.: Leitfähigkeitsmessungen in Seifenlamellen.  
Lloyd, J. U.: Pharmazeutische Studien.  
Matula, J.: Tabellen für elektrometrische Ionenkonzentrationsbestimmungen.  
Bohonyi, H.: Ueber die Elektrolytpermeabilität der roten Blutkörperchen.  
— Beobachtungen über zwei Eigentümlichkeiten der roten Blutkörperchen („Endokoagulation“ und „Reversion der Hämolyse“).  
— u. A. Lóránt: Zur Kenntnis der Wirkung von  $CO_2$  und  $O_2$  auf die Elektrolytpermeabilität der roten Blutkörperchen.  
Herstad, O.: Ueber die Einwirkung von Sublimat auf Goldhydrosol.









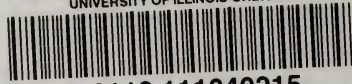








UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 111040215